

铁锰氧化矿物添加对土壤镉有效态及生物效应的影响

侯 秀^{1,2}, 王祖伟¹

(1.天津师范大学城市与环境科学学院, 天津 300387; 2.天津市排水管理处, 天津 300202)

摘 要:利用铁锰氧化矿物对土壤中镉的吸附特性,研究了镉污染的土壤中施加铁锰氧化矿物后对土壤中镉的有效态及植物有效性的影响,结果表明:在土壤中添加铁锰氧化矿物后,土壤中镉的有效态含量明显降低;铁锰氧化矿物对土壤中镉的吸附在十天左右达到平衡;在相同的加入量,软锰矿比针铁矿的吸附效果好;利用数量化理论预测法,建立了氧化矿物加入量和土壤中镉含量及理化性质之间关系的预测模型,预测精度较好;通过温室土培试验,几种植物添加铁锰氧化矿物后镉的总量明显降低,证明添加铁锰氧化矿物可以明显降低土壤中镉的生物有效性。

关键词:铁锰氧化物;镉;有效态,生物效应

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)11-2313-05

Influence of Fe-Mn Oxides in Contaminated Soil on Bio-availability and Effective Form of Cd

HOU Xiu^{1,2}, WANG Zu-wei¹

(1. College of Urban and Environmental Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2. Drainage Management Office in Tianjin, Tianjin 300202, China)

Abstract: The impact of iron-manganese oxide minerals added in cadmium-contaminated soil on effective form and phytoavailability of cadmium was studied. The effective form content of cadmium in the soil were significantly lower after Fe-Mn oxide minerals were added in the soils; It was about 10 days that the adsorption equilibrium of cadmium in the soils by Fe-Mn oxide minerals was reached after Fe-Mn oxide minerals were added in the soils; The adsorption effect of cadmium by Mn-oxide was better than by Fe-oxide when added quantity of Fe-Mn oxide minerals was the same; Using the quantity theoretical prediction model, the added oxide minerals quantity model was established and the added oxide minerals quantity could be forecasted based on the content of cadmium in the soils and the soil physical and chemical properties; The content of cadmium in plants could be reduced significantly after Fe-Mn oxide minerals added into the soils by greenhouse experiment, so Fe-Mn oxide minerals could be used for remediation of polluted soils.

Keywords: Fe-Mn oxide minerals; cadmium; effective form; phytoavailability

土壤污染不仅导致土壤质量和生产力的降低,还直接危及到生态安全、食品安全和人体健康^[1],尤其是土壤中重金属是影响土壤质量的重要限制因素^[2]。因此修复和治理重金属污染土壤势在必行。治理重金属污染土壤的客土法、淋洗法、电化学法、固化法等物理化学方法不仅成本高,而且操作繁琐,目前难以用于大规模污染农田土壤的改良,而且常常破坏土层结构,降低生物活性,使土壤肥力退化^[3-4]。因此,探索新的可行的调控途径降低农田土壤中重金属的含量和

降低土壤中重金属的生物效应仍然是治理和修复重金属污染农田土壤的关键所在^[5]。

利用土壤中广泛分布的天然矿物治理土壤重金属污染,体现了天然净化作用的特色。这种将自然界净化作用人为地应用到污染物治理中,充分利用自然规律,具有十分重要的现实意义^[6]。铁和锰是自然界中少数但常见的变价元素。含有变价元素和带有表面电荷的铁锰氧化矿物具有良好的表面活性,对土壤中的重金属具有良好的吸附净化功能。本试验通过在重金属污染的土壤中添加铁锰氧化矿物,研究了铁锰氧化矿物的添加对土壤中镉的各种形态的影响,并利用数量化理论预测法建立氧化矿物加入量和土壤部分理化性质间的预测模型,研究了铁锰氧化矿物的添加对不同植物镉的生物有效性的影响。

收稿日期:2009-06-15

基金项目:国家自然科学基金(40973078);天津自然科学基金(08JCYBJC10400)

作者简介:侯 秀(1976—),女,硕士,主要从事区域生态环境与社会经济协调发展研究。E-mail:housiududu@163.com

1 材料和方法

1.1 试验材料

采集天津市碱性盐化湿潮土,土壤样品除去植物根茎,风干,混匀,研碎,备用。实验用 Fe_2O_3 、 MnO_2 均为分析纯, Fe_2O_3 的主要成分为针铁矿, MnO_2 的主要成分为软锰矿;供试验用蔬菜为芹菜、红萝卜、菠菜,种子由天津市农业科学院提供。

1.2 试验方法

1.2.1 铁锰氧化物添加后土壤中镉的有效态随时间变化的试验研究

试验所用的土壤样品选天津市碱性盐化湿潮土,土壤为灰棕色,重壤质,块状结构,pH 值为 8.3,弱碱性,土壤盐度为 0.106%,有机质含量为 2%。

各取 100 g 土壤样品 3 份,其中一份作空白,另外两份分别加入 0.1 g 的 Fe_2O_3 、 MnO_2 均后,充分搅拌,使铁锰氧化物与土壤样品混合均匀。由于铁锰氧化物进入土壤后与镉发生相互作用,最后达到平衡,为了解平衡达到的时间,将制备好的样品分别在放置 2、6、10、14、18、22、26、30 d 后各取样品 1.0 g,共 32 份,用 Tessier's 方法提取镉的有效态形态,每个处理做 3 个平行实验,用 ICP-AES 测定重金属镉的含量,并与空白样品进行对比,通过分析铁锰氧化物添加后土壤中镉的有效态随时间变化特征,确定达到反应平衡所需要的时间。

1.2.2 铁锰氧化物添加量的确定及预测

由于土壤中镉的有效态含量受土壤中镉的总量以及土壤有机质、盐度、土壤质地等理化性质的影响,因此本试验选择天津市受镉污染程度不同的武清、东丽、北辰等地土壤进行分析,试验确定铁锰氧化矿物的添加量。所取试验土壤中镉的含量及部分理化性质如表 1 所示。

正由于土壤中镉的有效态含量受土壤中镉的总量以及土壤有机质、盐度、土壤质地等理化性质的影响,不同污染程度、不同性质的土壤需要添加的铁锰氧化矿物的量是不同的。为确定土壤铁锰氧化矿物的添加量,可以利用数量化理论预测模型进行预测。数量化理论预测模型通过对定性变量按 0、1 赋值,建立起包括定量和定性两类变量的预测模型,能够解决预测中如何处理土壤环境系统中存在的定性变量(土壤类型)问题,进而预测铁锰氧化物的添加量。

表 1 土壤中的镉含量及土壤部分理化性质

Table 1 The content of cadmium and some physical and chemical properties in soil

土壤编号	镉总量($\times 10^{-6}$)	pH 值	有机质/%	全盐/%	土壤性质
1	0.33	7.8	1.200 9	0.051 7	沙质
2	0.43	8	1.540 1	0.054 2	沙质
3	0.57	8	0.756 5	0.036 3	沙质
4	0.40	7.5	1.486 9	0.090 1	壤质
5	0.36	7.5	1.658 0	0.033 3	壤质
6	0.47	8.2	1.542 3	0.030 3	粘质
7	0.76	8.3	2.029 4	0.054 2	粘质

1.2.3 铁锰氧化矿物的添加对土壤中镉的生物效应影响的试验研究

根据土壤样品的镉含量及理化性质,利用建立的预测模型得到每种样品的氧化矿物加入量。为验证模型的可靠性,生物试验选择不同的土壤样品,土壤中镉含量及土壤部分理化性质见表 2。

表 2 土壤中镉含量及土壤部分理化性质

Table 2 The content of cadmium in soils and some physical and chemical properties of the soils

土壤编号	镉全量($\times 10^{-6}$)	pH 值	有机质/%	全盐量/%
1	0.11	7.6	1.073 4	0.066 2
2	0.23	8.2	1.468 0	0.144 0
3	0.47	8.2	1.542 3	0.030 3
4	0.57	8.0	1.756 5	0.036 3
5	0.61	7.8	1.492 7	0.060 3

采用温室土培盆栽试验,在样品土壤中分别按所需量加入相当的针铁矿和软锰矿,反复混合均匀,放置 10 d 左右使氧化矿物对镉的吸附平衡后,各取 1 kg 土装入盆中,种植所选的蔬菜,用去离子水浇注,待蔬菜出苗后,选健壮、长势均匀的苗,每盆留苗 5 株,待收获时,分别取芹菜的茎,胡萝卜的根,菠菜的叶,用去离子水清洗干净晾干,然后磨碎,放在密实袋中保存,备用。

蔬菜中重金属镉的总量测定(使用 ICP-AES 测定):取每份样品 0.2 g,于 100 mL 烧杯中加入 10 mL 浓 HNO_3 在电热板加热(600~700 $^{\circ}\text{C}$),当蒸发至溶解物剩余 3 mL 时加入 3 mL HClO_4 蒸至近干,再加入 (1+1) HNO_3 ,溶解残渣,然后洗入 10 mL 的比色管中,用去离子水定容,使用 ICP-AES 进行测定植物中镉的浓度。每个处理作 3 个平行试验,同时作空白试验进行对比,以比较铁锰氧化矿物的添加对土壤中镉的

生物效应的影响。

2 结果讨论

2.1 铁锰氧化矿物添加后土壤中镉的有效态随时间变化规律

图 1 是分别添加了 0.02、0.1 g 铁锰氧化矿物后土壤中镉的有效态的变化情况。本研究选择反应时间为 10 d。

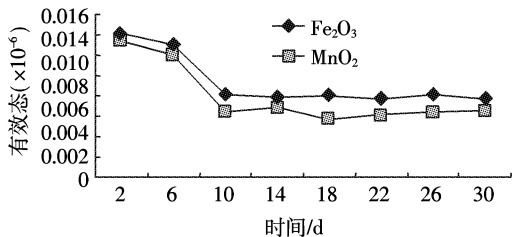


图 1 铁锰氧化物加入后土壤中镉的有效态随时间的变化特点
Figure 1 Effective form content of cadmium changed with the time after oxide minerals added in soils

由图 1 可以看出，在土壤中加入铁锰氧化矿物后，镉的有效态发生了显著的变化；而且吸附在 10 d 左右呈现平衡。当加入量相同时，加入软锰矿后的土壤中镉的有效态减小了 57%，加入针铁矿后土壤中镉的有效态含量减少了 45%，说明在相同的条件下，软锰矿比针铁矿的吸附效果好。这是由于两种氧化矿物性质的不同导致了相同的氧化矿物用量而吸附效果不一样。MnO₂(软锰矿的主要成分)的低零点荷性以及它的独特结构更有利于镉离子的吸附。

2.2 铁锰氧化物加入量对土壤中镉的有效态含量的影响及铁锰氧化物加入量预测模型的建立

2.2.1 铁锰氧化物加入量对土壤中镉的有效态含量的影响

表 3 显示了不同土壤样品中加入不同量的铁锰氧化物达到平衡后，土壤中镉的有效态的变化情况。

由表 3 可知，土壤中镉的有效态含量随着氧化矿物加入量的增加而降低，但当吸附达到一定程度时，吸附量随着氧化矿物的增加而减少。因为在刚开始阶段，随着氧化矿物的增加，土壤中镉的有效态明显减少，而且镉的有效态的减少快于氧化矿物用量的增加。当吸附达到一定基本平衡后，氧化矿物用量的增加对土壤中镉的有效态的影响不明显。

2.2.2 铁锰氧化物加入量预测模型的建立

对于一个多变量的环境系统，可以将其中的变量分为自变量和因变量，而自变量中包括定量变量、定性变量。数量化理论，就是将定性变量合理地赋予数值，如按 0、1 赋值，从而建立起包括定量和定性两类变量的预测模型^[7]。应用数量化理论建立预测模型，可以充分利用可能收集到的定性和定量的各种信息，更全面的反映事物之间的关系。

数量化理论预测模型能够解决预测中土壤环境系统存在的定性变量(土壤类型)问题，进而预测铁锰氧化物的添加量。

在数量化理论中，把定性变量叫做项目，其各种取值称为类目。设一系统含有 H 个定量变量和 M 个定性变量 x 以及 N 个基准变量 y ，其中：项目 x_1 有 r_1

表 3 土壤样品中添加氧化矿物后土壤中镉的有效态含量(×10⁻⁶)
Table 3 Effective form content of cadmium in soil samples after oxide minerals added(×10⁻⁶)

编号	空白	氧化物	0.005 g	0.01 g	0.02 g	0.03 g	0.04 g	0.05 g
1	0.175 9	赤铁矿	0.167 1	0.161 8	0.158 3	0.149 8	0.145 7	0.137 9
		软锰矿	0.163 6	0.160 2	0.156 4	0.142 7	0.132 4	0.132 0
2	0.220 9	赤铁矿	0.209 8	0.207 6	0.198 8	0.190 1	0.182 7	0.179 8
		软锰矿	0.205 4	0.196 6	0.194 4	0.189 2	0.170 6	0.169 4
3	0.308 7	赤铁矿	0.293 3	0.290 9	0.277 8	0.240 7	0.238 6	0.232 1
		软锰矿	0.290 2	0.288 0	0.275 6	0.240 1	0.219 6	0.200 1
4	0.208 9	赤铁矿	0.198 5	0.194 8	0.188 2	0.179 6	0.167 9	0.159 9
		软锰矿	0.197 2	0.193 2	0.197 6	0.164 3	0.164 0	0.154 6
5	0.184 5	赤铁矿	0.175 3	0.174 2	0.166 4	0.156 8	0.147 9	0.146 1
		软锰矿	0.183 4	0.168 8	0.165 2	0.143 4	0.138 9	0.137 5
6	0.232 9	赤铁矿	0.221 3	0.216 6	0.209 8	0.205 0	0.186 3	0.184 1
		软锰矿	0.220 1	0.214 5	0.199 7	0.196 4	0.179 6	0.177 1
7	0.401 7	赤铁矿	0.381 6	0.373 6	0.361 5	0.353 5	0.317 8	0.309 6
		软锰矿	0.381 0	0.370 9	0.360 7	0.352 1	0.305 6	0.299 4

表 4 添加铁锰氧化物前后植物中镉的含量变化($\times 10^{-6}$)
Table 4 The content changes of cadmium in Plant after Fe-Mn oxides added in the soils($\times 10^{-6}$)

编号	对照组			加入针铁矿后			加入软锰矿后		
	菠菜	芹菜	胡萝卜	菠菜	芹菜	胡萝卜	菠菜	芹菜	胡萝卜
1	0.034 6	0.033 5	0.041 7	0.012 1	0.012 5	0.016 5	0.0109	0.011 4	0.013 1
2	0.040 7	0.084 1	0.064 0	0.014 2	0.031 4	0.025 3	0.0346	0.031 4	0.020 1
3	0.085 4	0.065 9	0.251 3	0.029 9	0.024 6	0.099 4	0.0269	0.022 4	0.062 1
4	0.066 1	0.096 2	0.196 7	0.023 1	0.035 9	0.077 8	0.0208	0.032 7	0.061 8
5	0.116 5	0.109 0	0.233 9	0.040 7	0.040 7	0.092 6	0.0367	0.037 1	0.073 5

用铁锰氧化物可以在农业生产中对镉污染土壤进行治理。

3 结论

- (1)在重金属镉污染土壤中添加铁锰氧化物后,显著降低了土壤中镉的有效态。
- (2)铁锰氧化物对土壤中镉的吸附在 10 d 左右达到平衡。
- (3)在相同的加入量,软锰矿比针铁矿对土壤中重金属镉的吸附效果好。
- (4)土壤中镉的有效态含量随着氧化物加入量的增加而降低,但当加入的氧化物达到一定值时,土壤中镉的有效态含量的减少趋于缓和。而且利用数理理论预测法建立氧化物的加入量和土壤的部分理化性质间的预测模型,得到了两个预测方程。用复相关系数 r 来衡量预测模型的预测精度,预测精度很好。
- (5)通过温室土培试验,添加铁锰氧化物后几种植物中镉全量明显降低,即添加铁锰氧化物降低了土壤中镉的生物有效性。利用铁锰氧化物可以在农业生产中对镉污染土壤进行治理。

参考文献:

[1] 骆永明, 滕 应. 我国土壤污染退化状况及防治对策[J]. 土壤, 2006,38(5):505-508.
LUO Yong-ming, TENG Ying. Status of soil pollution degradation and

countermeasures in China[J]. *Soils*, 2006,38(5):505-508.
[2] 龙新宪,杨肖娥,倪吾钟.重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002,13(6):757-762.
LONG Xin-xian, YANG Xiao-e, NI Wu-zhong. Current situation and prospect on remediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002,13(6):757-762.
[3] Lombi E, Zhao F J, Wiershammer G, et al. In situ fixation of metals in soil using residue: biological effects[J]. *Environ Pollut*, 2002,118:445-452.
[4] Ebbs S D, Lasat M M, Angle J S, et al. Phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated soil[J]. *Environ Qual*, 1997,126(5): 1424-1430.
[5] 吴飞龙, 苏德纯. 油菜连作及使用堆肥对土壤镉赋存形态和生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009,28(4):658-662.
WU Fei-long, SU de-cun. Phytoavailability and speciation of Cd in contaminated soil after repeated croppings of oilseed rapes and amended with compost[J]. *Journal of Agro-environment Science*. 2009,28(4):658-662.
[6] 鲁安怀, 卢晓英, 等. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究, 地学前缘, 2000,7(2):473-483.
LU An-huai, LU Xiao-ying, et al. Fe-Mn oxides and hydroxides of natural environmental mineralogy studies [J]. *Earth Science Frontiers*. 2000, 7(2):473-483.
[7] 郑 彤, 陈春云. 环境系统数学模型[M]. 北京: 化学工业出版社和环境科学与工程出版中心, 2003
ZHENG Tong, CHEN Chun-yun. Environmental system mathematics model[J]. Chinese Chemical Industry Press & Environmental Science Press, 2003.
[8] 侯 秀. 铁锰氧化物对碱性盐化土壤镉污染中镉的行为影响及生物效应[D]. 天津: 天津师范大学硕士研究生毕业论文, 2009.