

改良剂对 Pb 污染土壤中 Pb 形态及植物有效性的影响

陈恒宇, 郑文, 唐文浩

(华南热带农业大学环境与植物保护学院, 海南 儋州 571737)

摘要:通过盆栽试验和土壤连续浸提-原子吸收法探讨了过磷酸钙、石灰、硫化钠对 Pb 污染土壤中 Pb 存在的 6 种化学形态(水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态)及植物有效性的影响。结果表明,改良剂对水溶态 Pb 修复的效果:硫化钠>石灰>过磷酸钙;对交换态 Pb 的修复效果:石灰>过磷酸钙>硫化钠;对碳酸盐结合态 Pb 修复效果:石灰>硫化钠>过磷酸钙;对铁锰氧化态 Pb 的修复效果:过磷酸钙>硫化钠>石灰;对有机结合态与残渣态 Pb 的修复效果:硫化钠>石灰>过磷酸钙。改良剂的施加可使土壤 Pb 的有效态含量降低、活性下降,抑制了 Pb 在土壤-植物体系的迁移,从而有利于植物安全生产。

关键词:Pb 污染;Pb 形态;改良剂;土壤修复

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)01-0170-04

The Effectiveness of Amendment on Pb Form and Bioavailability in Pb Contaminated Soil

CHEN Heng-yu, ZHENG Wen, TANG Wen-hao

(Environment and Botanical Protection College, South China University of Tropical Agriculture, Danzhou 571737, China)

Abstract: Pb could not be biodegraded in soil, and various forms of Pb proportion directly affect the migration, transformation of Pb in soil and toxicity to the plant. When the soil is polluted by Pb, the content of water-soluble Pb can also be correspondingly increased, and this part of Pb is very easily absorbed and accumulated by plant. The bioavailability and toxicity of Pb could be reduced through adding amendments into soil. Pot experiment and sequential extraction-atomic absorption procedure were used to research the effectiveness of calcium superphosphate, lime, sodium sulphide on plant availability and six chemical forms of Pb in contaminated soil, namely water-soluble, exchangeable, carbonates bound, Fe/Mn oxides bound, organic matter bound, residual. The results indicated that, Pb in soil gradually transformed from effective form to invalid form as time passing. The addition of amendment obviously deactivated the availability of Pb. The content of water-soluble Pb and exchangeable Pb in soil decreased, but the residual Pb elevated. The effect of amendment on remediation of water-soluble Pb followed the order: sodium sulphide>lime>calcium superphosphate, while for exchangeable Pb was lime>calcium superphosphate> sodium sulphide, for carbonates bound Pb was lime> sodium sulphide>calcium superphosphate, for Fe/Mn oxides bound Pb was calcium superphosphate>sodium sulphide> lime, and for organic matter bound Pb and residual Pb were the same, sodium sulphide>lime>calcium superphosphate. The application of amendments can reduce available contents and activity of Pb in soil, and inhibit Pb transformation in soil-plant system, thus greatly benefit the safe production of plant.

Keywords: Pb contamination; Pb form; amendment; soil remediation

土壤作为人类赖以生存的生态环境的重要组成部分,受工业“三废”尤其是重金属污染日趋严重。据报道,我国受重金属污染的土壤超过 0.2 亿 hm^2 ,其中 Cd、Pb 和 Cu 的污染较为广泛和突出。

土壤中的 Pb 不可生物降解,它长期蓄积在土壤

中,其化学形态可发生改变,Pb 在土壤中各种形态存在的数量比例,直接影响 Pb 在土壤中的迁移、转化以及对植物的毒性^[1,2]和对生态环境的危害程度^[3]。近年来,人们清楚地认识到 Pb 的环境行为和生态效应与 Pb 在土壤中存在的有效态密不可分^[4,5]。因此,研究土壤 Pb 的环境效应必须研究其在土壤中的形态分布和转化过程,并以此对其生物有效性进行表征。

本文针对华南热带地区菜地土壤 Pb 污染现状,引用连续浸提法测定原状土和污染土中 Pb 形态,探讨污染物的投入对土壤 Pb 存在形态的影响及改良

收稿日期:2007-04-03

基金项目:海南农用地污染理化修复技术研究(2004DIB3J073)

作者简介:陈恒宇(1982—),男,四川威远人,硕士,研究方向为环境生态。E-mail:chenhenyu@163.com

通讯作者:唐文浩 E-mail:tw1229@163.com

剂^{6,7)}过磷酸钙、石灰、硫化钠的投入对土壤 Pb 的钝化影响,为污染土壤的评价及科学、合理修复提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土样采自海南省儋州市两院农学院苗圃基地的砖红壤。采样深度为 0~20 cm,土样经风干磨细,过 100 目筛备用。土壤基本性状见表 1。

所用改良剂为石灰、过磷酸钙肥、硫化钠,均为市售,有机肥料选用腐熟的牛粪,供试作物为莴菜。

1.2 盆栽试验

试验设计为:原土、污染土、原土+改良剂、污染土+改良剂、污染土+改良剂+植物共 5 种处理,每种处理重复 3 次。每盆加磨碎的风干土壤 1.5 kg;污染土 Pb 添加浓度为 50 mg·kg⁻¹,以 Pb(NO₃)₂·4H₂O 溶液的形式加入;改良剂:石灰、过磷酸钙、硫化钠剂量分别为 25、50、1.127 9 g·盆⁻¹ 添加入原土与污染土中。将各土壤和各改良剂以及 Pb(NO₃)₂ 溶液充分混匀后,装入塑料盆,于 2006 年 4 月 6 日播种莴菜,每天定期浇去离子水,使各处理土壤始终保持湿润状态,待莴菜出苗后定苗,每盆留长势均匀的 6 株分析。刚处理完测定一次,以后,每 10 d 测定一次,共计 4 次。

1.3 土壤中 Pb 形态分析测定方法

将土壤中的 Pb 选择性地连续浸提到 6 个相态中,流程如图 1 所示。

供试土壤中各种形态 Pb 的提取剂选择和提取分离方法:

(1)水溶态:称取土壤样品 1.000 0 g,放入 10 mL 离心管中,加去离子水 10 mL,常温下振荡 1 h,4 000 r·min⁻¹ 转速离心 30 min,取上清液,定容至 10 mL,待测。

(2)交换态:在(1)含有残渣的离心管中加入 10 mL 1 mol·L⁻¹ MgCl₂,4 000 r·min⁻¹ 转速离心 30 min,取上清液,定容至 10 mL,待测。

(3)碳酸结合态:在(2)含有残渣的离心管中加入 10 mL 1 mol·L⁻¹ 醋酸钠(pH=5),常温下振荡 4 h,4 000 r·min⁻¹ 转速离心 30 min,取上清液,定容至 10

mL,待测。

(4)铁锰氧化结合态:在(3)含有残渣的离心管中加入 10 mL 1 mol·L⁻¹ NH₂·HCl,95 °C 下水浴 4 h,4 000 r·min⁻¹ 转速离心 30 min,取上清液,定容至 10 mL,待测。

(5)有机结合态:在(4)含有残渣的离心管中加入 10 mL 30% H₂O₂+0.02 mol·L⁻¹ HNO₃,在 85 °C±3 °C 下水浴浸提 1 h,4 000 r·min⁻¹ 转速离心 30 min,,取上清液,定容至 10 mL,待测。

(6)残渣态:王水-高氯酸消煮,冷却后定容至 10 mL,待测。

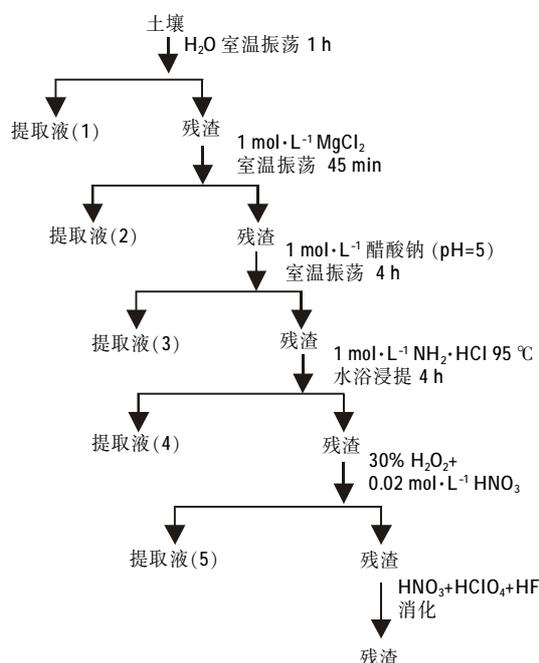


图 1 土壤 Pb 的连续浸提流程

Figure 1 Procedure of Pb sequential extraction in soil

2 结果与分析

2.1 原土与污染土壤 Pb 的形态分布

“水溶态 Pb 和可交换态 Pb”部分最易被生物吸收,主要通过扩散作用和外层络合作用非专性地吸附在土壤颗粒表面⁸⁾,“碳酸盐结合态 Pb”以沉淀或共沉淀的形式存在于碳酸盐中,“铁锰氧化物结合态 Pb”一般以较强的结合力吸附在土壤中的铁锰氧化物上,此相态重金属的最大特点是在还原条件下稳定

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical property of the experimental soil

项 目	pH	有机质/g·kg ⁻¹	速效氮/mg·kg ⁻¹	速效磷/mg·kg ⁻¹	速效钾/mg·kg ⁻¹	全氮/g·kg ⁻¹	全磷/g·kg ⁻¹	全钾/g·kg ⁻¹
测定值	4.8	8.3	80.8	32.1	102.3	0.18	0.19	14.42

性较差。“残留态 Pb”是土壤中 Pb 的最重要组成部分,一般它的含量可以代表 Pb 在土壤中的背景值,残留态的 Pb 很稳定,对于 Pb 迁移和生物可利用性贡献不大。

从表 2 可看出,在原土与外源污染土浸提 Pb 的不同形态中,水溶态 Pb 在土壤中的含量最小;显著性分析结果表明,当土壤受到外源 Pb 污染时,土壤中各形态的 Pb 含量与原土比较均有升高,尤其水溶态 Pb 和交换态 Pb 显著升高,土壤受污染程度加重;污染土壤中的有机物结合态 Pb 含量约是原土壤的 4 倍,与前面几种形态相比,该形态的含量也明显高于其他几种形态。这也在一定程度上解释了土壤受 Pb 污染后植物不会立即受毒害的原因。

从表 2 还可以看出,随着时间的推移,4 次测量结果中,水溶态 Pb 和交换态 Pb 含量减小差异显著,说明土壤中的 Pb 不断老化,易于被植物吸收的水溶态 Pb 和交换态 Pb 含量的不断下降;由于土壤中 Pb 与空气和土壤中的 CO₂ 反应,碳酸盐态 Pb 与铁锰氧化态 Pb 不断上升;而有机态 Pb 相对稳定。

2.2 不同改良剂对各形态 Pb 的影响

从表 2 与表 3、表 4 中的数据对比分析可得出,原土与污染土中施加了改良剂后,水溶态 Pb、可交换态 Pb 含量明显下降,含量减小达到极显著;碳酸盐结合态 Pb、铁锰结合态 Pb、有机态 Pb 略有下降;残渣态 Pb 含量明显上升。说明改良剂对土壤中 Pb 具有明显的钝化作用。

从表 4 可看出土壤中施加改良剂后,外源 Pb 进入土壤后存在形式为残渣态 Pb>铁锰氧化结合态 Pb>有机结合态 Pb>碳酸盐结合态 Pb>交换态 Pb>水溶态 Pb。其中,硫化钠的施加对土壤中 Pb 的水溶态修复效果比其他两种的效果要显著,大约是他们的

1~2 倍,其次是石灰、过磷酸钙;交换态的修复效果:石灰>过磷酸钙>硫化钠;碳酸盐结合态修复效果:石灰>硫化钠>过磷酸钙;铁锰氧化态的修复效果:过磷酸钙>硫化钠>石灰;有机结合态与残渣态的修复效果:硫化钠>石灰>过磷酸钙。

实验分析表明,3 种改良剂的加入对土壤中 Pb 形态均有明显的钝化作用,主要表现在水溶态 Pb 和可交换态 Pb 含量下降,残渣态 Pb 含量的增加。改良剂的加入使土壤 Pb 的有效态含量降低、活性下降,抑制了 Pb 由土壤向植物体系的迁移,从而有利于植物安全生产。

3 讨论与结论

3.1 讨论

研究表明,当外源 Pb 进入土壤以后,原土壤各形态 Pb 变化趋势明显,说明外源 Pb 在土壤中一直处于动态的形态转化过程中。

土壤中 Pb 的形态主要受 Pb 本身的性质和含量、土壤组成成分和土壤环境条件的影响。土壤的 pH、温度、湿度、阳离子交换量、有机质含量、粘粒含量、氧化物含量及氧化还原电位(Eh)都会影响土壤 Pb 的形态和活性^[9]。王新等的研究表明^[10],酸度对各形态 Pb 分布的影响较大,可直接改变有效态含量。土壤中交换态 Pb 随 pH 升高而减少且呈极显著负相关;碳酸盐结合态 Pb 与 pH 呈显著正相关;铁锰化物结合态 Pb 与 pH 呈正相关;有机态 Pb 随 pH 值升高而升高;铁锰氧化态 Pb 含量随 pH 值的升高缓慢增加,当 pH 值在 6 以上,则含量随 pH 值升高迅速增加,这可能与土壤氧化铁锰胶体为两性胶体有关,当 pH 值小于零点电荷时,胶体表面带正电,产生的专性吸附作用随产生正电荷的增加而削弱,从而对 Pb 的

表 2 不同含 Pb 土壤样品中 4 次 Pb 形态分析测定结果

Table 2 Analysis of Pb forms in soil samples containing different Pb for 4 times

样品	原土/mg · kg ⁻¹				污染/mg · kg ⁻¹			
	1 d	10 d	20 d	30 d	1 d	10 d	20 d	30 d
水溶态	0.806a	0.756b	0.737c	0.727d	1.480e	1.345f	1.285g	1.206h
交换态	2.204a	1.953b	1.732c	1.711d	3.204e	2.613f	2.402g	2.407h
碳酸盐态	4.398a	4.747b	5.356c	5.473d	5.398e	6.089f	7.342g	7.867h
铁锰氧化态	9.135a	9.398b	10.037c	10.209d	21.371e	23.562f	23.563g	26.193h
有机态	5.136a	4.904b	4.805c	4.933d	18.149e	16.990f	15.801g	16.564h
残渣态	8.648a	8.601b	8.592c	8.321d	23.081e	24.067f	21.626g	21.703h
总 Pb	30.327	30.259	31.259	31.374	72.683	74.666	72.019	75.940

注:横向数据之间的显著性差异用 q 检验,同一行数据后标的字母不同表示处理间有显著差异。

Values in the same row are compared using q test and different letters indicate significant differences among different treatments.

表 3 3 种不同改良剂对原土中不同形态 Pb 的影响(mg·kg⁻¹)Table 3 Impact of three kinds of amendments on different Pb forms in raw soil (mg·kg⁻¹)

形态	原土	过磷酸钙处理	石灰处理	硫化钠处理
水溶态	0.727a	0.420b	0.664c	0.450d
交换态	1.711a	1.172b	0.963c	1.197d
碳酸盐结合态	5.473a	4.474b	4.991c	4.295d
铁锰结合态	10.209a	8.012b	11.540c	9.872d
有机态	4.933a	4.914b	3.819c	3.658d
残渣态	8.321a	13.946b	11.597c	13.751d
总 Pb	31.374	32.941	33.574	33.223

注:表中数据均为第 30 d 测定值;横向数据之间的显著性差异用 q 检验,同一行数据后标的字母不同表示处理间有显著差异。

Note:Data in the table are measured values at 30 d;Values in the same row are compared using q test and different letters indicate significant differences among different treatments.

表 4 3 种不同改良剂对外源 Pb 污染不同形态的影响(mg·kg⁻¹)

Table 4 Impact of three kinds of amendments on different forms of external Pb contamination

形态	污染土	过磷酸钙处理	石灰处理	硫化钠处理
水溶态	1.206a	0.903b	0.837c	0.409d
交换态	2.407a	1.297b	1.182c	1.430d
碳酸盐结合态	7.867a	4.166b	5.976c	4.756d
铁锰结合态	26.193a	20.094b	17.102c	18.805d
有机态	16.564a	8.948b	11.786c	12.655d
残渣态	21.703a	34.171b	36.301c	37.845d
总 Pb	75.940	69.579	73.184	75.900

注:表中数据均为第 30 d 测定值;横向数据之间的显著性差异用 q 检验,同一行数据后标的字母不同表示处理间有显著差异。

Note:Data in the table are measured values at 30 d; Values in the same row are compared using q test and different letters indicate significant differences among different treatments.

吸附能力增加缓慢,当 pH 值升到氧化物的零点电荷以上,胶体表面带负电荷,对 Pb 的吸附能力必然急剧增加。pH 的提高使 Pb 元素有效态含量降低,pH 的降低则使有效态增加。此外 pH 影响 Pb(OH)₂ 的解离程度,随着土壤 pH 的提高,Pb 的移动性降低。施用磷肥^[1],既提高土壤 pH,又增加了 Ca²⁺与 Pb²⁺的吸收竞争,磷酸根可与 Pb 形成沉淀,减少 Pb 的移动性;有机质的加入,一方面-SH、-NH₂等基团可与 Pb²⁺形成稳定性较高络合物,另一方面有机物料在氧化分解过程中消耗了大量的氧,土壤处于还原状态,随着土壤有机质含量提高,Pb 的活动性降低。实验表明,碳酸盐结合态重金属与有机质含量呈负相关,但相关性不显著;交换态和有机结合态重金属与有机质含量正相关,增加有机质可使碳酸盐结合态 Pb 向有机结合态

Pb 转化。

由于向外源 Pb 污染土壤投加了石灰、钙镁磷肥、硫化钠等改良剂,使土壤 Pb 的有效态含量降低,活性下降,从而抑制了 Pb 由土壤向植物体系中的迁移。

3.2 结论

(1)原土与污染土壤中各形态 Pb 含量为:残渣态 Pb>铁锰氧化结合态 Pb>有机结合态 Pb>碳酸盐结合态 Pb>交换态 Pb>水溶态 Pb。外源 Pb 污染的投入,使土壤中各形态的 Pb 含量显著上升,加大了对土壤污染的危害。

(2)外源 Pb 进入土壤后可迅速向各个形态转化并随时间的变化,可溶态 Pb、交换态 Pb 浓度迅速下降;碳酸盐结合态 Pb、铁锰氧化结合态 Pb 浓度逐渐上升;有机态 Pb 浓度和原土相比明显上升;土壤 Pb 主要在铁锰氧化结合态、有机态和残渣态间累积。

(3)在外源 Pb 污染土壤投加过磷酸钙、石灰、硫化钠后,水溶态、交换态 Pb 浓度下降明显;残渣态 Pb 浓度显著增高,土壤 Pb 主要在铁锰氧化结合态、有机态和残渣态间累积。改良剂的施加使土壤 Pb 的有效态含量降低、活性下降,抑制了 Pb 在土壤-植物体系的迁移,有利于植物安全生产。

参考文献:

- [1] 贺建群,等.土壤中有效态 Cd、Cu、Zn、Pb 提取剂的选择[J].农业环境保护,1994,13(6):246-251.
- [2] 朱波,等.紫色外源锌、镉形态的生物有效性[J].应用生物学报,2002,13(5):555-558.
- [3] 陈世宝,华璐,白玲玉,等.有机质在土壤重金属污染治理中的应用[J].农业环境与发展,1997,14(3):26-29.
- [4] 丁中元.重金属在土壤-作物中分布规律研究[J].环境科学,1989,10(5):78-85.
- [5] 张学询.天津污灌区土壤、作物重金属污染状况的研究[J].中国环境科学,1998,8(2):20-27.
- [6] 曹仁林,霍文瑞,等.不同改良剂抑制水稻吸收镉的研究(在酸性土壤上)[J].农业环境保护,1992,11(5):195-198.
- [7] Barbara Gworek.利用合成沸石钝化污染土壤的镉[J].热带亚热带土壤科学,1992,1(1):58-60.
- [8] 郑小林,唐纯良,许瑞明,等.湛江市郊区蔬菜的重金属含量检测与评价[J].农业环境与发展,2004,2:34-23.
- [9] 孟昭福,张增强,张一平,等.几种污泥中重金属生物有效性及其影响因素的研究[J].农业环境科学学报,2004,23(1):115-118.
- [10] 王新,周启星.外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J].农业环境科学学报,2003,22(5):541-545.
- [11] 王碧玲,谢正苗,孙叶芳,等.磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J].环境科学学报,2005,25(9):1189-1194.