

改性明矾浆对土壤中镉、铅可提取性的影响研究

李凝玉¹, 郭彬¹, 傅庆林¹, 丁永祯^{2*}, 李华¹, 丁能飞¹

(1.浙江省农业科学院 环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021; 2.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:为探讨不同改性明矾浆能否作为修复中、低度 Cd 和 Pb 污染土壤的重金属钝化剂, 采用土培实验研究了不同改性明矾浆和系列添加浓度对污染土壤中可提取态 Cd 和 Pb 含量的影响。结果表明: 土壤中可提取态 Cd 和 Pb 的含量随明矾浆添加量的增大和钝化时间的延长而降低, 其中同等钝化剂添加量条件下, 热碱改性明矾浆钝化土壤中 Cd 和 Pb 的能力优于其他三种明矾浆, 如添加浓度为 5.0%, 放置时间为 16 周的热碱改性明矾浆处理, 其可提取态 Cd 和 Pb 含量分别为 1.04、19.87 mg·kg⁻¹, 与对照相比(可提取态 Cd 和 Pb 含量分别为 2.12、50.8 mg·kg⁻¹), 降幅分别为 51%和 60.9%, 均达到显著水平($P < 0.05$)。扫描电镜和比表面积测试结果证实, 原明矾浆经过热碱改性后其粒径变小, 比表面积增大, 增加了明矾浆与污染物的接触面积, 使其与重金属的吸附固定能力有所提高, 可以有效降低土壤中重金属 Cd 和 Pb 的可提取态含量, 从而降低其生物有效性。

关键词:明矾浆; 镉; 铅; 钝化; 可提取态

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)08-1526-06 doi:10.11654/jaes.2014.08.009

Influence of Modified Alum Powder on Extractability of Cadmium and Lead in Soils

LI Ning-yu¹, GUO Bin¹, FU Qing-lin¹, DING Yong-zhen^{2*}, LI Hua¹, DING Neng-fei¹

(1. Institute of Environment, Resource, Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: Alum powder has fine size, large surface area and strong adsorption, and could be used to reduce heavy metal concentrations in soil solution. Here alum powder, hot acid alum powder, hot alkali alum powder and thiol modified alum powder were applied to cadmium (Cd) and lead (Pb) contaminated soils to assess their efficiency in immobilization of soil Cd and Pb. Application of all alum powder decreased extractability of Cd and Pb in soils. Extractable Cd and Pb were negatively correlated with the amounts of alum powder and incubation time. Hot alkali alum powder was the most effective in decreasing extractable Cd and Pb in soil. Scanning electron microscopy showed that hot alkali alum powder had smaller particle sizes and greater specific surface area than the original one did. The results of this study would be of practical importance in screening amendments for remediation of Cd and Pb contaminated soil.

Keywords: alum powder; cadmium; lead; stabilization; extractability

重金属元素在土壤中以不同的方式与各组分相联系, 形成不同形态的重金属, 从而决定了重金属在土壤中的迁移性、生物可利用性以及毒性^[1-2]。土壤中重金属的可提取态指按照规定的方法和步骤由土壤中提取的重金属量或浓度, 它与重金属毒性和生物吸收有一定的相关性^[3]。影响重金属可提取态的因素很多, 主要有土壤类型、土壤性质、土壤溶液中重金属离子含量、阳离子种类与数量、土壤黏土矿物、氧化物、

有机质等组成及其含量^[4]。原位钝化修复技术就是利用重金属钝化剂对土壤中活性重金属离子的吸附、沉淀、固定等物理化学作用, 降低重金属的可提取性, 从而减少作物的吸收^[5-7]。

明矾浆是矾土经“水浸法”生产明矾时的副产物经过干燥后所得白色粉末状固体, 其主要成分是氧化硅、氧化铝和水组成的晶质和非晶质的硅酸盐矿物, 并含有丰富的 Ca、Mg、Fe、K、S、P 等常量元素和多种微量元素。目前, 明矾浆主要在工业上得到应用, 如用于烧制水泥, 制取氢氧化铝和化工填料等^[8-11]。明矾浆在水污染处理上的应用也得到一定探讨, 金春华和陆开宏等^[12-14]发现, 明矾浆具有颗粒细、比表面积大、范德华力作用范围广、吸附力强、扩散速度快等特点, 它

收稿日期: 2013-10-09

基金项目: 浙江省科技计划项目(2013C33009); 浙江省自然科学基金(LQ14D010002); 国家自然科学基金(41001184)

作者简介: 李凝玉(1981—), 女, 博士, 主要从事农业环境污染控制与生态修复方面的研究。E-mail: liningyu259@126.com

* 通信作者: 丁永祯 E-mail: yzhdng@hotmail.com

能覆盖整个水面并沉降,同时明矾浆水解可电离生成三价铝(Al^{3+}),与水中颗粒态磷及有机颗粒物的电荷相反,易发生混凝作用,对水体中的磷和浮游藻类的去除率能达到90%以上。笔者初步研究发现,明矾浆主要成分与土壤中的原生矿物组分相似,且化学性质较稳定。明矾浆特有的表面化学性质使其对重金属Cd和Pb具有很强的吸附能力,能够影响土壤对重金属Cd和Pb的吸附(解吸)和溶解(沉淀)等作用^[15],并减少土壤溶液中Cd和Pb离子浓度,进而影响Cd和Pb在土壤-植物系统中的迁移。

钝化剂加入土壤时,重金属离子会在钝化剂表面吸附和钝化,这种吸附作用主要由静电引力、范德华引力或化学键力综合作用所引起。为了增加明矾浆吸附/钝化重金属的能力,将明矾浆进行适当的改性处理和降低颗粒细度至纳米级,可以改良明矾浆表面结构、扩大比表面积、增加其表面官能团的数量(羟基、羧基和巯基等官能团对重金属有很强的络合能力),从而增强其吸附重金属离子效果^[15]。如纳米级含铁氧化物颗粒具有独特的表面结构特征,并通过表面络合、晶格固定等方式有效吸附和固定重金属Cd,在钝化重金属方面比一般含铁氧化物表现出色^[16-17]。羟基石灰对重金属的钝化能力就显著大于普通石灰^[18-19]。因此,本项目将在前期对明矾浆研究工作的基础上,对明矾浆进行活化改性处理,通过土壤培养的方法,研究改性明矾浆不同添加浓度和培养时间对土壤中可提取态Cd和Pb含量的影响,为改性明矾浆在重金属污染土壤修复中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:浙江省上虞市银山矿区农田菜园土,采集表层0~20 cm土壤,室内风干、磨碎、混匀,然后过40目筛,用于土壤培养实验。该土壤的基本理化性状如下:pH7.01,有机质含量 $19.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全氮、全磷、全钾的含量分别为 1.26 、 0.9 、 $30.7 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全Cd含量为 $4.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,全Pb含量为 $721.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

供试明矾浆:明矾浆样品购自温州矾矿。原样品呈结块状,将其磨碎、过100目筛,水洗致中性,60℃烘干后备用。此为原明矾浆,且其重金属Cd、Pb含量未检出。明矾浆改性方法分为热酸改性、热碱改性和巯基化改性3种处理,具体方法分述如下。

1.1.1 热酸改性明矾浆制备

将粉碎后过100目筛的明矾浆和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的

HCl溶液按1:10固液比配制矾浆溶液,在80℃水浴中加热2 h,加热结束后用蒸馏水洗涤数次,除去氯离子,直至用 AgNO_3 检测溶液中无白色沉淀为止。放置室温下沉淀,待矾浆沉淀在杯底后倒出上清液,将烧杯放入烘箱,于65℃烘干备用^[20-21]。

1.1.2 热碱改性明矾浆制备

将粉碎后过100目筛的明矾浆和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液按1:10固液比配制明矾浆溶液,在80℃水浴中加热2 h,加热结束后用蒸馏水将矾浆的pH洗至中性,放置室温下沉淀,待矾浆沉淀在杯底后倒出上清液,将烧杯放入烘箱,于65℃烘干备用^[15]。

1.1.3 巯基化明矾浆制备

在具塞锥形瓶中,先加入200 mL巯基乙酸和140 mL乙酸酐,再加5滴硫酸,混匀,然后加入200 g过100目筛的明矾浆,搅拌均匀,加盖,放入80℃恒温烘箱中8 h取出,过滤,水洗至中性,除去残留的巯基乙酸,避光处自然干燥,放在避光密封的容器中保存,备用^[22]。

1.2 实验方法

称取污染土壤50 g置于100 mL塑料水杯中,分别添加0、0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%和5%浓度的4种明矾浆,和土壤充分混匀。试验在 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温培养室内进行,每隔1 d用去离子水定量给土壤补充水分,使土壤水分达到田间持水量的60%。钝化时间为4、8周和16周,每个处理3个重复,分别测试土壤中可提取态Cd和Pb含量。

可提取态Cd和Pb提取方法:风干土壤过1 mm筛,称取5.0 g放入50 mL离心管中,加入提取剂($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液)25 mL,25℃振荡2 h,离心后,移出上清液由Agilent 7500a电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent Technologies Co.Ltd.USA)测定。

钝化剂的钝化效果计算公式:

$$Y = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$$

式中: C_0 为不加钝化剂处理土壤中可提取态重金属的含量; C_t 为添加各种钝化剂处理后土壤中可提取态重金属的含量。数据处理与统计采用Excel 2003和SPSS 17.0软件。

2 结果与讨论

重金属Cd和Pb的环境行为与生态效应并不取决于它在土壤中的总量,而主要取决于其存在的形态及各形态所占比例^[23,1]。改性明矾浆对土壤中可提取态Cd、Pb含量的影响,能够直接反映其钝化重金属

的能力。由表1和表2可知,明矾浆改性方法、添加量和钝化时间均对土壤中可提取态Cd和Pb含量有显著影响。四种明矾浆钝化剂对土壤中重金属Cd和Pb的可提取态含量总的影响效应为:热碱改性明矾浆>热酸改性明矾浆>原明矾浆>疏基化明矾浆。对于同一种改性明矾浆来说,随着添加浓度的增加和放置时间的延长,土壤中重金属Cd和Pb的可提取态含量降低。同一钝化时间加入不同浓度的改性明矾浆后,土壤中的可提取态Cd含量与不加钝化剂的处理相比显著降低,放置时间为16周且添加浓度为5.0%的处理,其可提取态Cd含量降幅最大。例如,添加浓度为5.0%,放置时间为16周的热碱改性明矾浆处理,其可提取态Cd含量为 $1.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与对照(可提取态Cd含量为 $2.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比,降幅达51%。由表2

表1 四种改性明矾浆对土壤中可提取态Cd含量的影响
($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值 \pm 标准差, $n=3$)

Table 1 Effects of four amendments on extractable Cd in contaminated soils ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, mean \pm SD, $n=3$)

| 钝化剂种类 | 添加量 | 钝化时间 | | |
|---------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | 4周 | 8周 | 16周 |
| CK | 0 | 3.16 \pm 0.28 | 2.53 \pm 0.12 | 2.12 \pm 0.11 |
| 原矾浆 | 0.1% | 1.93 \pm 0.14a | 2.18 \pm 0.14a | 1.75 \pm 0.21a |
| | 0.2% | 1.92 \pm 0.06a | 1.96 \pm 0.03b | 1.61 \pm 0.1b |
| | 0.5% | 1.87 \pm 0.04ab | 1.88 \pm 0.12bc | 1.55 \pm 0.08c |
| | 1.0% | 1.87 \pm 0.29ab | 1.81 \pm 0.15c | 1.35 \pm 0.03c |
| | 2.0% | 1.80 \pm 0.11ab | 1.53 \pm 0.16d | 1.30 \pm 0.06c |
| | 5.0% | 1.76 \pm 0.15b | 1.31 \pm 0.02e | 1.23 \pm 0.06d |
| 热酸改性明矾浆 | 0.1% | 2.53 \pm 0.75a | 1.80 \pm 0.08a | 1.83 \pm 0.37a |
| | 0.2% | 2.02 \pm 0.64b | 1.73 \pm 0.11a | 1.56 \pm 0.15b |
| | 0.5% | 1.81 \pm 0.57c | 1.64 \pm 0.2ab | 1.52 \pm 0.01b |
| | 1.0% | 1.79 \pm 0.56c | 1.61 \pm 0.15b | 1.40 \pm 0.07bc |
| | 2.0% | 1.79 \pm 0.12c | 1.56 \pm 0.14c | 1.39 \pm 0.05c |
| | 5.0% | 1.65 \pm 0.01d | 1.28 \pm 0.11d | 1.31 \pm 0.19c |
| 热碱改性明矾浆 | 0.1% | 2.02 \pm 0.05a | 1.89 \pm 0.19a | 1.58 \pm 0.06a |
| | 0.2% | 1.79 \pm 0.05b | 1.48 \pm 0.21b | 1.46 \pm 0.08a |
| | 0.5% | 1.71 \pm 0.14b | 1.46 \pm 0.18b | 1.34 \pm 0.12b |
| | 1.0% | 1.69 \pm 0.23b | 1.33 \pm 0.09c | 1.29 \pm 0.03bc |
| | 2.0% | 1.65 \pm 0.14b | 1.32 \pm 0.08c | 1.27 \pm 0.03c |
| | 5.0% | 1.56 \pm 0.13c | 1.29 \pm 0.11c | 1.04 \pm 0.04d |
| 疏基化明矾浆 | 0.1% | 3.08 \pm 0.57a | 2.46 \pm 0.02a | 1.86 \pm 0.11a |
| | 0.2% | 2.91 \pm 0.55b | 2.50 \pm 0.08a | 1.85 \pm 0.23a |
| | 0.5% | 2.88 \pm 0.35b | 2.47 \pm 0.07a | 1.83 \pm 0.25a |
| | 1.0% | 2.87 \pm 0.61b | 2.32 \pm 0.41ab | 1.81 \pm 0.08a |
| | 2.0% | 2.77 \pm 0.8bc | 2.21 \pm 0.1b | 1.61 \pm 0.10b |
| | 5.0% | 2.67 \pm 0.51c | 2.01 \pm 0.3c | 1.31 \pm 0.09c |

注:数字后不同小写字母表示同一培养时间四种钝化剂在不同添加量处理下可提取态Cd含量差异显著, $P<0.05$ 。

可知,四种明矾浆钝化剂均能够降低土壤中可提取态Pb含量,对于同一钝化剂,添加量和钝化时间均对土壤中可提取态Pb含量有显著影响。同一钝化时间的处理中,可提取态Pb含量最低值均为添加量为5.0%的热碱改性明矾浆,如:钝化时间为4周的所有处理中,添加5.0%热碱改性明矾浆的处理中可提取态Pb含量最低($25.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),与对照($81.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比降幅为69.0%;钝化时间为8周的所有处理中,添加5.0%热碱改性明矾浆的处理中可提取态Pb含量最低($21.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),与对照($62.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比降幅为65.3%;钝化时间为16周的所有处理中,添加5.0%热碱改性明矾浆的处理中可提取态Pb含量最低($19.87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),与对照($50.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比降幅为60.8%。

表2 四种改性明矾浆对土壤中可提取态Pb含量的影响
($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值 \pm 标准差, $n=3$)

Table 2 Effects of four amendments on extractability Pb in contaminated soils ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, mean \pm SD, $n=3$)

| 钝化剂种类 | 添加量 | 钝化时间 | | |
|---------|------|------------------|--------------------|-------------------|
| | | 4周 | 8周 | 16周 |
| CK | 0 | 81.78 \pm 2.0 | 62.6 \pm 0.5 | 50.8 \pm 1.3 |
| 原矾浆 | 0.1% | 60.25 \pm 1.3a | 55.25 \pm 1.3a | 37.92 \pm 1.8a |
| | 0.2% | 51.64 \pm 1.2b | 44.41 \pm 1.2b | 37.88 \pm 1.3a |
| | 0.5% | 45.19 \pm 2.3c | 44.11 \pm 2.3b | 35.90 \pm 1.9a |
| | 1.0% | 43.26 \pm 2.1c | 41.53 \pm 0.9b | 34.34 \pm 1.9a |
| | 2.0% | 41.85 \pm 1.9c | 40.73 \pm 1.5b | 33.86 \pm 1.5a |
| | 5.0% | 36.51 \pm 1.5d | 28.71 \pm 1.7c | 28.87 \pm 0.9b |
| 热酸改性明矾浆 | 0.1% | 58.80 \pm 2.1a | 50.79 \pm 1.6a | 45.27 \pm 2.0a |
| | 0.2% | 41.97 \pm 2.5b | 47.59 \pm 2.8b | 35.10 \pm 0.7b |
| | 0.5% | 41.66 \pm 0.9b | 47.12 \pm 2.4b | 35.02 \pm 0.9b |
| | 1.0% | 41.17 \pm 0.8b | 46.80 \pm 1.8b | 34.17 \pm 0.5b |
| | 2.0% | 41.16 \pm 1.2b | 46.75 \pm 0.8b | 33.81 \pm 1.1b |
| | 5.0% | 39.75 \pm 0.9c | 38.85 \pm 1.4c | 31.96 \pm 1.8c |
| 热碱改性明矾浆 | 0.1% | 66.46 \pm 2.0a | 47.79 \pm 1.6a | 33.58 \pm 0.9a |
| | 0.2% | 50.26 \pm 3.1b | 43.56 \pm 1.8ab | 31.77 \pm 0.5a |
| | 0.5% | 37.93 \pm 2.9c | 40.24 \pm 1.1b | 31.53 \pm 1.3a |
| | 1.0% | 34.29 \pm 1.8c | 31.43 \pm 1.2c | 28.39 \pm 1.6ab |
| | 2.0% | 30.12 \pm 1.5c | 26.50 \pm 1.1d | 25.05 \pm 0.5b |
| | 5.0% | 25.17 \pm 1.2d | 21.70 \pm 1.4e | 19.87 \pm 0.7c |
| 疏基化明矾浆 | 0.1% | 71.40 \pm 1.7a | 58.61 \pm 2.5a | 47.96 \pm 2.6a |
| | 0.2% | 59.66 \pm 2.4b | 53.57 \pm 0.73a | 43.30 \pm 0.8a |
| | 0.5% | 55.11 \pm 3.0c | 52.64 \pm 0.95a | 36.03 \pm 1.2b |
| | 1.0% | 54.28 \pm 0.8c | 47.53 \pm 0.87ab | 36.22 \pm 2.3b |
| | 2.0% | 44.07 \pm 1.6d | 41.60 \pm 1.1c | 33.03 \pm 1.8c |
| | 5.0% | 41.79 \pm 1.2d | 41.56 \pm 1.5c | 31.52 \pm 1.5c |

注:数字后不同小写字母表示同一培养时间各种钝化剂在不同添加量处理下可提取态Pb含量差异显著, $P<0.05$ 。

添加不同浓度钝化剂培养一定时间后,土壤 pH 的变化见图 1。钝化时间越久,土壤 pH 越趋于稳定,钝化剂添加量越大,对土壤 pH 影响越明显,所有处理中 pH 的波动范围是 6.16~7.30。在添加浓度 $\leq 1.0\%$ 的处理中,四种明矾浆钝化剂添加量和钝化时间对土壤 pH 几乎没有影响;在 $1.0\% < \text{添加浓度} \leq 5.0\%$ 的处理中,热碱改性明矾浆添加量的增加会使土壤 pH 有所增加,热酸改性明矾浆添加量的增加对土壤 pH 影响甚微,原明矾浆和巯基化明矾浆添加量的增加会使土壤 pH 降低。很多研究表明土壤中可交换态重金属含量与土壤 pH 呈显著负相关^[24-25],本研究表明,添加不同钝化剂后土壤 pH 的变化与可提取态 Cd 和 Pb 的变化没有相关性,改性明矾浆降低土壤中可提取态

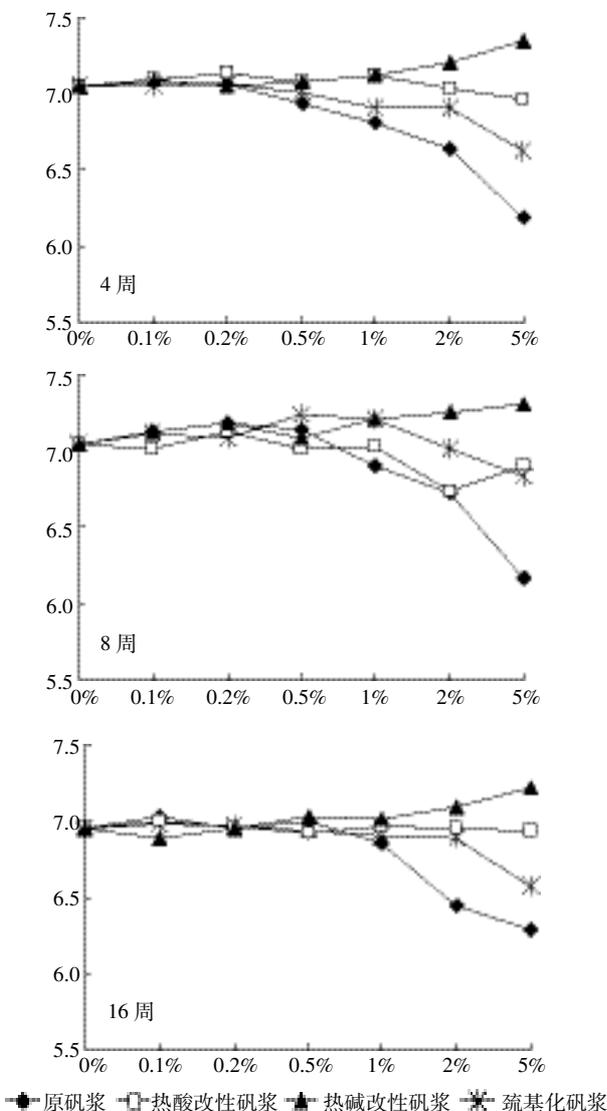
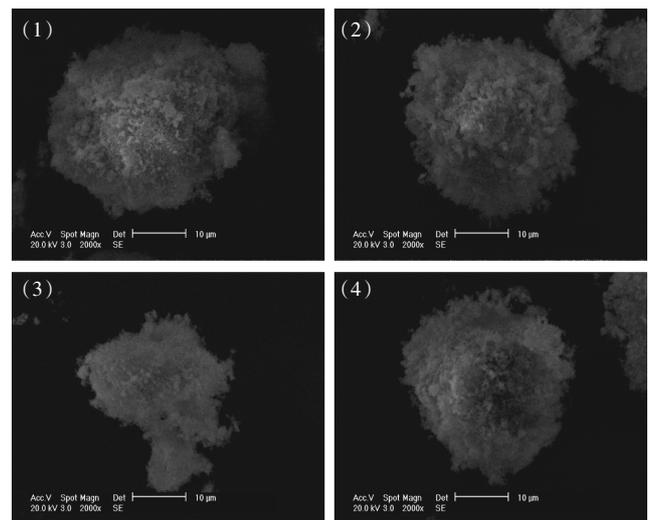


图 1 改性明矾浆添加量和钝化时间对土壤 pH 的影响
Figure 1 Soil pH as influenced by different amendments and incubation times

Cd 和 Pb 的含量受钝化剂改性方法和作用机制影响较大,与土壤 pH 的变化并非简单的线性关系。

四种钝化剂均能够减少土壤中 Cd 和 Pb 的可提取态含量,降低 Cd 和 Pb 在环境中的迁移能力,不同改性方法对土壤中 Cd 和 Pb 的可提取态含量影响差异显著。由表 1 和表 2 可知,热碱改性后的明矾浆,其降低土壤中可提取态 Cd 和 Pb 的能力显著高于其他三种明矾浆。利用扫描电镜(SEM)观测原明矾浆及改性明矾浆的微观形貌(图 2),结果显示,热酸改性明矾浆和巯基化明矾浆的扫描电镜图与原明矾浆相似,而热碱改性明矾浆与原明矾浆相比,外表面变得粗糙多孔,表面结构变得疏松,粒径变小,表明在热碱改性过程中发生了明矾浆表面侵蚀现象。比表面积测定结果也表明,热碱改性明矾浆比表面积由 $15.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $35.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与改性前相比增加了 127.7%,热碱改性明矾浆表面特性的改变更加有利于对重金属离子的吸附、沉淀和固定作用的产生,从而提高其钝化能力。热碱改性明矾浆和其他三种明矾浆的成分均含有大量的铁铝氧化物,有研究表明,铁铝氧化物表面的活性吸附位点对水溶态与交换态的重金属离子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^[26-27],明矾浆表面吸附、沉淀作用与晶格固定可能是减少土壤中可提取态 Cd 和 Pb 的主要作用途径^[15,28-29],但明矾浆对土壤中重金属 Cd 和 Pb 的钝化



(1)原明矾浆;(2)热酸改性明矾浆;(3)热碱改性明矾浆;
(4)巯基化明矾浆
(1)Alum powder, (2)Hot acid alum powder, (3)Hot alkali alum powder,
(4)Thiol modified alum powder

图 2 四种改性明矾浆 200 kV,2000 倍扫描电镜图片
Figure 2 SEM micrographs of four alum powder

机理还需进一步研究。

为了比较四种改性明矾浆不同添加量及不同钝化时间各个处理对重金属 Cd 和 Pb 的钝化效果,将钝化时间为 t 时不加钝化剂处理中重金属可提取态含量(C_a)减去钝化时间为 t 时且添加四种改性明矾浆的处理中重金属可提取态含量(C_t)的差值与 C_a 的百分比定义为改性明矾浆的钝化效果,该值越大,说明改性明矾浆对重金属的钝化能力越强^[30-31]。

实验结果表明,不同改性明矾浆对土壤中 Cd 的钝化效果差异显著,在相同添加量的处理中,热碱改性明矾浆的钝化效果最高,热酸改性明矾浆的钝化效果与原明矾浆相似,而巯基化明矾浆与原明矾浆相比反而明显降低。在相同钝化时间的处理中,钝化剂添加浓度的增加会增加其对可提取态 Cd 的钝化效果,尤其是在低浓度添加量的情况下(钝化剂添加浓度 < 1.0%),效果更为明显。如巯基化明矾浆钝化时间为 4 周,钝化剂添加量 0.1% 和 5.0% 处理对应的可提取态 Cd 钝化效果分别为 2.8% 和 20.6%,增加了 7.3 倍。热碱改性明矾浆对可提取态 Cd 的钝化效果受添加浓度的影响最小,如钝化时间为 4 周,钝化剂添加量 0.1%~5.0% 的处理,对应的可提取态 Cd 钝化效果为 36.1%~50.6%。

不同改性明矾浆对土壤中可提取态 Pb 的钝化效果与可提取态 Cd 相似(图 2),在相同浓度添加量的处理中,热碱改性明矾浆的钝化效果最高,热酸改性明矾浆的钝化效果与原明矾浆相似,而巯基化明矾浆与原明矾浆相比反而明显降低。在相同钝化时间的处理中,钝化剂对土壤中 Pb 的钝化效果随添加量的增加而增加,其中添加量对热碱改性明矾浆钝化可提取态 Pb 的效果影响最大,如钝化时间为 4 周,钝化剂添加量 0.1% 和 5.0% 处理对应的可提取态 Pb 钝化效果分别为 18.7% 和 69.2%,增加了 3.7 倍。热酸改性明矾浆在添加量 > 0.2% 之后,添加量的增加对可提取态 Pb 的钝化效果影响甚微,如钝化时间为 4 周,钝化剂添加量 0.1% 时对可提取态 Pb 的钝化效果为 28.10%,当钝化剂添加量增加到 0.2%、0.5%、1.0%、2.0% 和 5.0% 时,对应的可提取态 Pb 的钝化效果分别为 48.70%、49.10%、49.70%、49.70% 和 51.40%。

由以上结果可知,四种明矾浆钝化剂对土壤中可提取态 Cd 和 Pb 均产生了钝化作用,同一种明矾浆在相同的添加量处理下,钝化时间为 4 周时,对可提取态 Cd 和 Pb 的钝化效果大于钝化时间为 8 周和 16 周的处理,尤其是在低添加量的处理中更加明显。

综合比较,热碱改性明矾浆在所有处理中表现出较好的钝化效果,且随着钝化时间的延长,并没有降低其钝化效果。

3 结论

明矾浆作为钝化剂能够降低土壤中可提取态重金属 Cd 和 Pb 的含量,其钝化效果大小为热碱改性明矾浆 > 热酸改性明矾浆 > 原明矾浆 > 巯基化明矾浆。四种明矾浆钝化剂中,热碱改性明矾浆对土壤中 Cd 和 Pb 的钝化效果最好,可使土壤中可提取态 Cd 降低 25.3%~50.9%,可提取态 Pb 降低 18.7%~69.2%,尤以钝化时间为 4 周时的钝化效果最明显。因此,热碱改性明矾浆可作为修复中、低度重金属 Cd 和 Pb 污染土壤的理想钝化剂。

参考文献:

- [1] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502.
HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [2] 钱进, 王子健, 单孝全, 等. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学, 1995, 16(6): 73-75.
QIAN Jin, WANG Zi-jian, SHAN Xiao-guan, et al. Progress in the investigation on plant availability of soil trace metals[J]. *Chinese Journal of Environmental Sciences*, 1995, 16(6): 73-75.
- [3] 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 21-27.
LI Fei-li, LIU Cong-qiang, SONG Zhao-liang. A review of fractionation of heavy metals in soils[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2005, 21(4): 21-27.
- [4] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥对污染土壤 Pb, Zn 化学形态和生物可给性的影响[J]. 环境工程学报, 2010(6): 1431-1435.
HAO Xiao-wei, HUANG Yi-zong, CUI Yan-shan, et al. Effects of red mud addition on fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010(6): 1431-1435.
- [5] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215-225.
- [6] Guo G L, Zhou Q X, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(1-3): 513-528.
- [7] 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]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(1): 34-45.
- [8] 连加松. 综合利用矾浆制氢氧化铝和水泥[J]. 化工环保, 1988, 2: 87-90.
LIAN Jia-song. Comprehensive utilization of alum sludge of aluminum hydroxide and cement[J]. *Environmental Protection of Chemical Indus-*

- try, 1988, 2:87-90.
- [9] 刘 铭,周春晖,董东绅,等.利用矾浆制取氢氧化铝[J].浙江化工, 2012, 43(1):25-29.
LIU Ming, ZHOU Chun-hui, TONG Dong-shen, et al. Preparation of aluminum hydroxide from alum sludge [J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2012, 43(1):25-29.
- [10] 潘万成,夏瑞界.利用矾浆制备聚合氯化铝铁[J].化学世界, 1993, 11:563-567.
PAN Wan-cheng, XIA Rui-jie. Preparation of polyaluminum ferric chloride from alum sludge[J]. *Chemical World*, 1993, 11:563-567.
- [11] 胡扬五,曾余瑶,周艺影.水浸法生产明矾废物综合治理及利用的工艺探讨[J].化工设计, 2012, 22(6):17-18.
HU Yang-wu, ZEN Yu-yao, ZHOU Yi-ying. Discussion of comprehensive control and utilization process for waste byproduct in alum production by water leaching process[J]. *Chemical Engineering Design*, 2012, 22(6):17-18.
- [12] 金春华,陆开宏,王扬才.改性明矾浆和滤食性动物控制月湖的蓝藻水华[J].宁波大学学报(理工版), 2004, 17(2):147-151.
JIN Chun-hua, LU Kai-hong, WANG Yang-cai. Study on control of blue-green blooms in Moon Lake by using ameliorated alum plasma and filter-feeding animals[J]. *Journal of NingBo University(Natural Science and Engineering Edition)*, 2004, 17(2):147-151.
- [13] 金春华,陆开宏,王扬才,等.浙江省3座饮用水水库的蓝藻控制对策及效果[J].水利渔业, 2005, 25(3):50-55.
JIN Chun-hua, LU Kai-hong, WANG Yang-cai, et al. Effects of cyanobacteria pollution and control methods of three drinking water reservoirs of Zhejiang Province[J]. *Reservoir Fisheries*, 2005, 25(3):50-55.
- [14] 陆开宏,晏维金,苏尚安.富营养化水体治理与修复的环境生态工作—利用明矾浆和鱼类控制桥墩水库蓝藻水华[J].环境科学学报, 2002, 22(6):732-737.
LU Kai-hong, YAN Wei-jin, SU Shang-an. Environmental and ecological engineering on control and remediation of eutrophicated water bodies:By using ameliorated alum plasma and fishes to control blue-green blooms of qiaodun reservoir[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(6):732-737.
- [15] 李凝玉,傅庆林,郭 彬,等.改性明矾浆吸附剂的制备及其除镉性能研究[J].环境科学学报, 2012, 32(4):808-814.
LI Ning-yu, FU Qing-lin, GUO Bin, et al. Alum plasma modification and its adsorption characteristics of cadmium[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(4):808-814.
- [16] Kuo S, McNeal B L. Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1984, 48(5):1040-1044.
- [17] Gupta M D, Loganathan P, Vigneswaran S. Adsorptive removal of nitrate and phosphate from water by a purolite ion exchange resin and hydrous ferric oxide columns in series[J]. *Separation Science and Technology*, 2012, 47(12):1785-1792.
- [18] Qian Y, Chu X F. Effect Assessment of nano-particle hydroxyapatite for remediation of Cd and Pb contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 11:3-7.
- [19] Zenteno M C, Freitas R C A, Fernandes, R B A, et al. Sorption of cadmium in some soil amendments for in situ recovery of contaminated soils[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224(2):1-9.
- [20] 贾 娜,王海滨,霍冀川.改性海泡石对 Zn^{2+} 离子的吸附研究[J].中国矿业, 2006, 15(4):70-72.
JIA Na, WANG Hai-bin, HUO Ji-chuan. The Study on adsorption of Zn^{2+} by modified meerschaum[J]. *China Mining Magazine*, 2006, 15(4):70-72.
- [21] 李燕中,刘昌俊,栾兆坤,等.活化赤泥吸附除磷及其机理的研究[J].环境科学学报, 2006, 26(11):1775-1779.
LI Yan-zhong, LIU Chang-jun, LUAN Zhao-kun, et al. Phosphate removal from aqueous solutions using activated red mud[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11):1775-1779.
- [22] 张 瑾,李慧芝.巯基活性炭分离富集发射光谱法同时测定金、铂、钯和铊[J].稀有金属材料与工程, 2005, 34(6):1005-1008.
ZHANG Jin, LI Hui-zhi. Determinations of Au, Pt, Pd and Ti by atomic emission spectrometry after separation and enrichment of sulfhydryl group carbon powder[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(6):1005-1008.
- [23] 颜世红,吴春发,胡友彪,等.典型土壤中有效态镉 $CaCl_2$ 提取条件优化研究[J].中国农学通报, 2013, 29(9):99-104.
YAN Shi-hong, WU Chun-fa, HU You-biao, et al. Optimization of $CaCl_2$ extraction of available cadmium in typical soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(9):99-104.
- [24] 冯素萍,张玉玲.降尘中重金属的形态及其在模拟酸雨下的溶出规律[J].环境科学研究, 2007, 20(4):40-44.
FENG Su-ping, ZHANG Yu-ling. Speciation analysis of heavy metals in dustfall and research of the dissolving laws in simulated acid rain [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(4):40-44.
- [25] 邹海明,邹长明,林 平,等.土壤中酸可提取态重金属释放特征研究[J].中国农学通报, 2006, 22(6):404-406.
ZOU Hai-ming, ZOU Chang-ming, LIN Ping, et al. Releasing characteristic research of acid extractable heavy metals in the studied soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2006, 22(6):404-406.
- [26] Lombi E, Zhao F J, Zhang G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue:Chemical assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3):435-443.
- [27] Lombi E, Zhao F J, Wieshammer G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue:Biological effects[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3):445-452.
- [28] Lu K, Jin C, Zhu J. Controlling cyanobacteria and its effectiveness:An evaluation in four reservoirs for drinking water supply[M]// Han B P, Liu Z W. Tropical and sub-tropical reservoir limnology in China. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012:343-362.
- [29] Santona L, Castaldi P, Melis P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(2):324-329.
- [30] 王立群,罗 磊,马义兵,等.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[J].农业环境科学学报, 2009, 28(6):1098-1105.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing. Effects of different amendments and incubation times on exchangeable cadmium in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6):1098-1105.
- [31] 李国学,孟凡乔,姜 华,等.添加钝化剂对污泥堆肥处理中重金属(Cu, Zn, Mn)形态影响[J].中国农业大学学报, 2000, 5(1):105-111.
LI Guo-xue, MENG Fan-qiao, JIANG Hua, et al. Studies on the effect of stability materials to the status of heavy metals(Cu, Zn, Mn) during composting of sewage sludge[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2000, 5(1):105-111.