

马海关, 范莎莎, 王辉程, 等. 矿物对土壤中重金属有效性的影响[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(3): 707-715.

doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2023.03.011

矿物对土壤中重金属有效性的影响

马海关, 范莎莎, 王辉程, 黄国棣, 黄丽

(华中农业大学/国家环境保护土壤健康诊断与绿色修复重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 为探究不同矿物对村镇简易垃圾填埋场污染土壤中重金属有效性的影响,以四川省绵阳市盐亭县云溪镇垃圾填埋场污染土壤为研究对象,分别按 1%、3%、5% 质量分数单独添加海泡石(H)、膨润土(P)、沸石(F)钝化培养 60 d,通过重金属的二乙三胺五乙酸浸提法(DTPA)、毒性浸出试验(TCLP)和欧盟四步顺序提取法(BCR),测定培养前后土壤中重金属不同形态的含量,研究 3 种矿物对土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的钝化效果。结果表明,海泡石、膨润土、沸石处理均能够降低土壤中 4 种重金属的 DTPA 有效态含量,并可有效减少重金属的 TCLP 浸出量。海泡石处理对重金属 Cd 的钝化效率为 25.82%~30.50%,其中 H-3% 处理的效果最好,可使土壤 pH 值升高 0.89, Cd 的 TCLP 浸出量减少 22.88%。膨润土和沸石处理,土壤中 4 种重金属的钝化效率均低于海泡石处理。3 种矿物处理对土壤碱性磷酸酶活性的影响较小,但使脲酶活性增加了 14.49%~26.15%。土壤 pH 值和 Cu、Pb、Zn 的 TCLP 浸出量呈显著或极显著负相关。添加 3 种矿物后,供试土壤中重金属的迁移指数(MF)降低,其中 H-3% 处理使 Cd 的 MF 下降了 25.05%,减少了土壤中重金属的移动性。综合来看,3% 海泡石处理的钝化效果最好,能够明显降低污染土壤中 Cd 等重金属的有效性和移动性。

关键词: 矿物; 土壤重金属; 钝化; 有效性

中图分类号: S153.6⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-4440(2023)03-0707-09

Effects of minerals on the availability of heavy metals in soil

MA Hai-guan, FAN Sha-sha, WANG Hui-cheng, HUANG Guo-di, HUANG Li

(National Key Laboratory of Soil Health Diagnosis and Green Remediation for Environmental Protection/Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: To explore the effects of different minerals on the availability of heavy metals in rural soil contaminated by simple landfill, the contaminated soil of Yunxi Town, Yanting County, Mianyang City, Sichuan province, was taken as the research object. Sepiolite (H), bentonite (P) and zeolite (F) were added separately according to the mass fractions of 1%, 3% and 5%, and passivated and cultured for 60 days. The contents of different forms of heavy metals in soil before and after cultivation were determined by diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) extraction, toxicity leaching test (TCLP) and European Union four-step sequential extraction (BCR), and the passivation effects of three minerals on Cd, Cu, Pb, Zn in soil were studied. The results showed that sepiolite, bentonite and zeolite could reduce DTPA-available content and toxic leaching amount of the four heavy metals in soil. The passivation efficiency of sepiolite treatment on heavy metal Cd was 25.82%~30.50%, and H-3% treatment had the best effect, which increased the soil pH by 0.89 and reduced the toxic leaching amount of Cd by 22.88%. The passivation efficiency of four heavy metals in soil treated with bentonite and zeolite was lower than that treated with sepiolite. The three minerals had little effect on soil alkaline phosphatase activity, but increased urease activity by 14.49%~26.15%. The results showed that there was a significant or extremely significant negative correlation between soil pH and the toxic leaching amount of Cu, Pb and Zn. After adding three minerals, the mobility index (MF) of heavy metals in the tested soil decreased, and the MF

of Cd reduced by 25.05% under H-3% treatment, which reduced the mobility of heavy metals in the soil. In summary, the passivation effect of the three minerals treated with 3% sepiolite was the best, which significantly reduced the availability and mobility of Cd and other heavy metals in the contaminated soil.

收稿日期: 2022-05-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1100503)

作者简介: 马海关(1997-), 男, 山东济宁人, 硕士研究生, 从事土壤环境化学研究。(E-mail) mahaiguan001@163.com

通讯作者: 黄丽, (E-mail) daisyh@mail.hzau.edu.cn

Key words: mineral; soil heavy metals; passivation; availability

随着中国农村经济的快速发展,导致村镇生活垃圾产量逐渐增多^[1]。有文献报道,中国初具规模的垃圾填埋场已达到上千座^[2],垃圾中的 Cd、Cu、Pb、Zn 等重金属会随着渗滤液进入土壤中^[3],造成重金属污染并危及人类健康^[4]。大量研究发现,施用钝化修复材料可以有效调节土壤重金属赋存形态,降低重金属污染风险^[5-6]。因此,寻求治理重金属复合污染的钝化技术尤为关键。

黏土矿物具有价格低廉、无二次污染等优点^[7],目前被广泛应用于被重金属污染的土壤修复中^[8-10]。海泡石晶体呈纤维状、束状,是具有较强吸附能力的硅酸盐矿物^[11]。膨润土主要含有蒙脱石,具有很强的吸湿性、膨胀性^[12]。沸石具有良好的结构特性和矿物性质,且无毒无害^[13]。有研究发现,在种植 1 季水稻的过程中添加 0.5%~5.0% 质量分数的海泡石,可使土壤中 Pb、Cd 的二乙烯三胺五乙酸(DTPA)有效态含量降低 30%以上^[14]。添加沸石在室温下培养 50 d 后,土壤 pH 值比对照增加了 0.11~0.44,残渣态 Cd 含量显著增加了 14%以上^[15]。添加 4% 质量分数的膨润土培养 60 d 后,土壤 DTPA 有效态 Cd 含量可降低 19.44%^[16]。膨润土在显著减少土壤有效态 Cd 含量的同时,能够使土壤 pH 值升高 22%^[17]。另外,在田间施用黏土矿物后,土壤 pH 值、酶活性均有所提高^[18]。在对重金属污染土壤修复的风险评价中,移动性指数(MF)逐渐被广泛采用^[19],MF 越高,表明土壤中重金属的有效性越高^[20]。

目前关于农田中重金属钝化的研究较多,但是关于简易垃圾填埋场重金属污染土壤治理的研究很少,且关于中性、碱性土壤中重金属的钝化修复效果不理想。因此,本研究选取 3 种天然黏土矿物(海泡石、膨润土、沸石)作为钝化剂,以四川省盐亭县村镇简易垃圾填埋场的污染土壤作为研究对象,添加不同质量分数(1%、3%、5%)的矿物进行土壤培养试验,探讨不同类型及质量分数的矿物对重金属(Cd、Cu、Pb、Zn)有效性的影响,以期对村镇简易垃圾填埋场污染土壤的重金属钝化修复、改善村镇居住环境提供理论和技术参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤于 2020 年 8 月取自四川省绵阳市盐亭县云溪镇简易垃圾填埋场(105°21′54.78″E,

31°15′27.55″N),气候类型为亚热带湿润性季风气候,成土母质为紫色砂岩。在简易垃圾填埋场周边部分土壤中种植玉米,土壤与垃圾掺混在一起。在垃圾倾倒坡的表层(0~20 cm)用五点取样法采集 50 kg 土壤样品,风干后,去除其中的砾石及植物残体,磨细并分别过 10、20、100 目筛备用。供试土壤的 pH 值为 8.74,有机质含量为 22.40 g/kg,阳离子交换量(CEC)为 27.15 cmol/kg。

海泡石(H)、膨润土(P)、沸石(F)均购买自湖南湘潭海泡石科技有限公司,过 100 目筛后用于培养试验,3 种矿物材料的 pH 值分别为 7.86、10.18、5.70。

1.2 试验设计

本试验为室内钝化试验,共设置对照与 9 个处理,未添加任何钝化剂的为对照(CK);处理 1~处理 3 分别表示海泡石添加量(质量分数)为 1%、3%、5%(分别简称 H-1%、H-3%、H-5%处理);处理 4~处理 6 分别表示膨润土添加量(质量分数)为 1%、3%、5%(分别简称 P-1%、P-3%、P-5%处理);处理 7~处理 9 分别表示沸石添加量为 1%、3%、5%(分别简称 F-1%、F-3%、F-5%)。上述每个处理设 3 个重复,称取过 10 目筛的土样 100 g 于小塑料杯中,按照上述处理添加钝化剂后混匀,用称质量法保持土样含水量约为田间最大持水量的 70%,钝化培养 60 d 后取样。

1.3 样品的测定

土壤 pH 值、有机质含量和阳离子交换量采用标准方法测定^[21]。土壤有效态重金属提取采用 DTPA 浸提法(GB/T 23739—2009《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》),分别用 DTPA-Cd、DTPA-Cu、DTPA-Pb、DTPA-Zn 表示土壤有效态 Cd、有效态 Cu、有效态 Pb、有效态 Zn 含量。土壤重金属的毒性浸出试验(TCLP)采用美国环保署制定的重金属污染评价方法,毒性浸出法测得的 Cd、Cu、Pb、Zn 含量分别用 TCLP-Cd、TCLP-Cu、TCLP-Pb、TCLP-Zn 表示^[22]。土壤重金属形态分级采用欧盟的四步顺序提取法(BCR)^[23]。土壤、黏土矿物材料中的重金属总量均用盐酸、硝酸和高氯酸消解^[24],所有重金属含量均用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国安捷伦)测定。土壤碱性磷酸酶活性采用磷酸苯二钠比色法测定,脲酶活性采用苯酚钠-次氯酸钠比色法测定^[25]。

1.4 数据分析

MF 指数为重金属弱酸提取态含量与总含量的比值^[26],相关公式如下:

$$MF = \frac{F1}{F1+F2+F3+F4} \quad (1)$$

式中: $F1$ 为某重金属的弱酸提取态含量; $F2$ 为某重金属的可还原态含量; $F3$ 为某重金属的可氧化态含量; $F4$ 为某重金属的残渣态含量。

土壤中重金属的钝化效率(η)采用下式计算:

$$\eta = \left(1 - \frac{M}{M_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_0 为对照土壤中重金属的 DTPA 有效态含量; M 为钝化培养后土壤中重金属的 DTPA 有效态含量(mg/kg)。

用 Excel 2016 进行数据处理;用 SPSS 25.0 进行

显著性分析(Duncan's 法, $\alpha=0.05$),并进行相关性分析;用 Origin 2021 制作图表。

2 结果与分析

2.1 供试土壤的重金属含量

对供试土壤中的重金属 Cd、Cu、Pb、Zn 进行形态分级,分析土壤的污染状况。由表 1 可以看出,与风险筛选值(参照 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》)相比,供试土壤中的重金属 Cd 超标。土壤中 Cd、Cu、Zn 的主要存在形态为残渣态,其含量均占总含量的 60.00%以上;Cd、Cu、Zn 的弱酸提取态含量较低,分别占总含量的 8.75%、1.05%、7.47%。土壤中的 Pb 主要以可还原态存在,占总含量的 66.60%,其次为残渣态 Pb 含量的占比较高,弱酸提取态 Pb 含量的占比仅为 0.85%。

表 1 供试土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 全量及不同形态的含量

Table 1 Total contents of Cd, Cu, Pb, Zn and their different forms in the tested soils

重金属	弱酸提取态含量 (mg/kg)	可还原态含量 (mg/kg)	可氧化态含量 (mg/kg)	残渣态含量 (mg/kg)	总含量 (mg/kg)	风险筛选值 (mg/kg)
Cd	0.133 0	0.176 0	0.029 0	1.182	1.520	0.60
Cu	0.237 0	3.882 0	0.615 0	17.850	22.580	100.00
Pb	0.183 0	14.300 0	1.563 0	5.428	21.470	170.00
Zn	7.331 0	25.460 0	5.514 0	59.770	98.080	300.00

风险筛选值参照 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(pH 值>7.5)。

2.2 矿物对土壤中重金属 DTPA 有效态含量和钝化效率的影响

由图 1A 可以看出,与 CK 相比,添加 3 种矿物钝化处理 60 d 后,土壤中的 DTPA-Cd 含量均降低。与 CK 相比,不同处理的 DTPA-Cd 含量下降了 9.75%~30.49%,其中海泡石的钝化效果最明显,H-1%、H-3%处理对 Cd 的钝化效率约达 30.00%。在膨润土、沸石处理下,Cd 的钝化效率均以 3%添加量处理最高,分别为 18.62%、23.25%,但不同添加量处理对土壤 Cd 的钝化效果不显著。

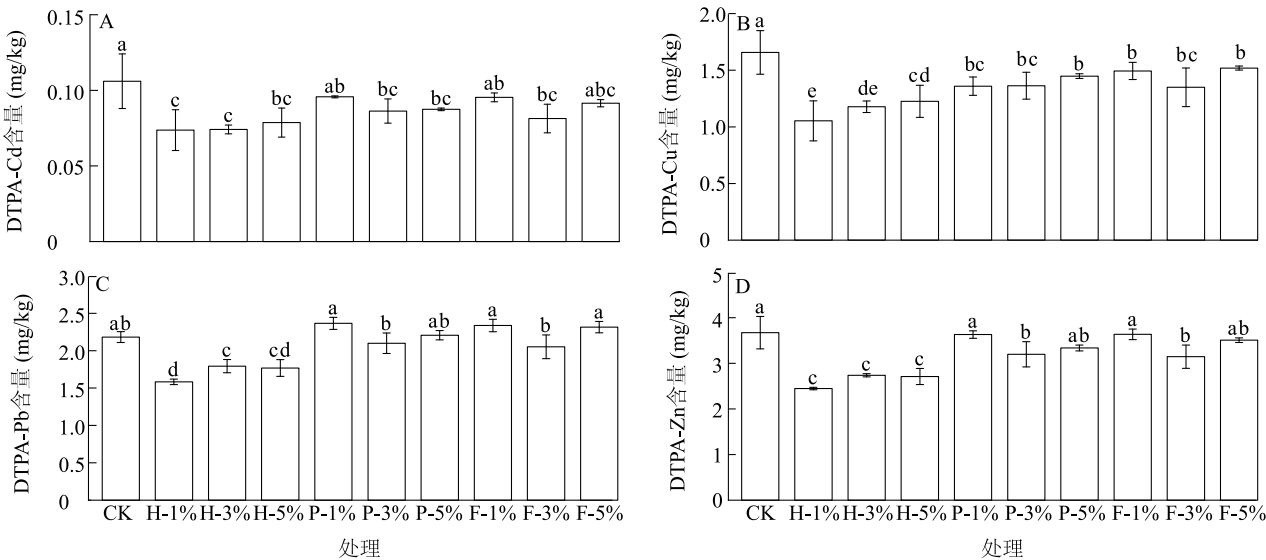
如图 1B 所示,与 CK 相比,DTPA-Cu 含量的降低幅度排序为海泡石>膨润土>沸石。用海泡石处理后均显著降低了土壤 DTPA-Cu 含量,其中 1%处理的钝化效率最高,达 30.28%,并且随着添加量的增加,海泡石对 Cu 的钝化效率降低。P-3%处理使 DTPA-Cu 含量从 1.657 mg/kg 下降到 1.363 mg/kg,钝化效率为 17.74%,且 P-3%、P-5%处理的钝化效率低于 P-1%处理,但差异不显著。沸石处理对 Cu 的钝化效率为 7.69%~13.14%,且不同添加量处理

之间的差异不显著。

由图 1C 可以看出,与 CK 相比,添加海泡石显著降低了 DTPA-Pb 含量,钝化效率达 17.84%~27.45%,其中 H-1%处理的钝化效果最好。用膨润土、沸石钝化处理 60 d 对 DTPA-Pb 含量没有显著影响,P-3%、F-3%对 Pb 的钝化效率分别为 3.80%和 5.97%。

由图 1D 可以看出,添加钝化剂均能够降低土壤中的 DTPA-Zn 含量,其中 H-1%处理的钝化效果最好,钝化效率为 33.35%。不同膨润土、沸石处理的 DTPA-Zn 含量的降幅分别为 1.12%~12.94%、1.02%~14.36%,最大降幅均为 3%添加量的处理。

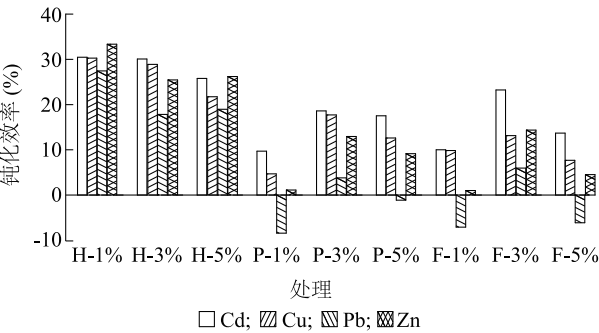
由图 2 可以看出,培养 60 d 后,海泡石处理对重金属 Cd 的钝化效率为 25.82%~30.50%,明显高于膨润土、沸石处理,其中 H-1%处理对 Cd、Cu、Pb、Zn 的钝化效率均最大,分别为 30.47%、30.29%、27.46%、33.35%;3 种供试矿物对 Cd、Cu、Zn 3 种元素均具有一定的钝化效果,但在膨润土、沸石处理下,Pb 出现了溶出现象。总体看出,不同处理对 4 种重金属的钝化效率排序为 Cd>Cu>Zn>Pb。



A: Cd; B: Cu; C: Pb; D: Zn。CK: 对照, 未添加任何钝化剂; H-1%、H-3%、H-5% 分别代表海泡石添加量为 1%、3%、5% (质量分数); P-1%、P-3%、P-5% 分别代表膨润土添加量为 1%、3%、5% (质量分数); F-1%、F-3%、F-5% 分别代表沸石添加量为 1%、3%、5% (质量分数)。不同处理间标有不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

图 1 不同矿物处理培养 60 d 后土壤中 DTPA 提取态重金属的含量

Fig.1 Content of diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) extracted heavy metals in soil after culture for 60 d under different treatments



H-1%、H-3%、H-5% 分别代表海泡石添加量为 1%、3%、5% (质量分数); P-1%、P-3%、P-5% 分别代表膨润土添加量为 1%、3%、5% (质量分数); F-1%、F-3%、F-5% 分别代表沸石添加量为 1%、3%、5% (质量分数)。

图 2 不同矿物处理培养 60 d 后土壤中重金属的钝化效率

Fig.2 Passivation efficiency of heavy metals in soil after culture for 60 d under different treatments

2.3 矿物对土壤中重金属 TCLP 浸出量的影响

由表 2 可以看出,添加 3 种矿物培养 60 d 后,与 CK 相比,Cd 的 TCLP 浸出量均降低,其中 H-3% 处理使 Cd TCLP 浸出量由 CK 的 0.116 7 mg/kg 减少到 0.090 0 mg/kg,减少了 22.88%。在不同处理下,Cu TCLP 浸出量的降幅均达到 9% 以上,但同一矿物的不同添加量处理之间的差异不显著。分别添加 3 种矿物培养 60 d 对 Pb、Zn TCLP 浸出量的降低效

果不同,其中 5% 膨润土处理的效果最为明显,与 CK 相比降幅分别为 18.30%、21.70%。

表 2 不同矿物培养 60 d 后土壤中重金属毒性浸出试验 (TCLP) 浸出量

Table 2 Leaching amount of heavy metals in the soil after culture for 60 d in the toxicity leaching test (TCLP)

处理	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
CK	0.116 7a	0.188 0a	0.199 5ab	3.235b
H-1%	0.101 3e	0.170 0b	0.183 0bcd	3.178bc
H-3%	0.090 0f	0.156 7bc	0.191 0abc	2.947e
H-5%	0.109 0d	0.156 0bc	0.209 3a	2.924e
P-1%	0.113 0bc	0.162 0bc	0.173 0cd	2.925e
P-3%	0.109 3d	0.144 7c	0.170 0cd	2.675f
P-5%	0.111 3bcd	0.154 0bc	0.163 0d	2.533g
F-1%	0.110 0cd	0.155 3bc	0.179 0bcd	3.158c
F-3%	0.113 3bc	0.160 7bc	0.195 0ab	3.065d
F-5%	0.114 7ab	0.161 3bc	0.180 0bcd	3.326a

CK: 对照, 未添加任何钝化剂; H-1%、H-3%、H-5% 分别代表海泡石添加量为 1%、3%、5% (质量分数); P-1%、P-3%、P-5% 分别代表膨润土添加量为 1%、3%、5% (质量分数); F-1%、F-3%、F-5% 分别代表沸石添加量为 1%、3%、5% (质量分数)。不同处理间标有不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

2.4 矿物对土壤中重金属形态分布的影响

由图 3A 可知,培养 60 d 后,CK 的弱酸提取态

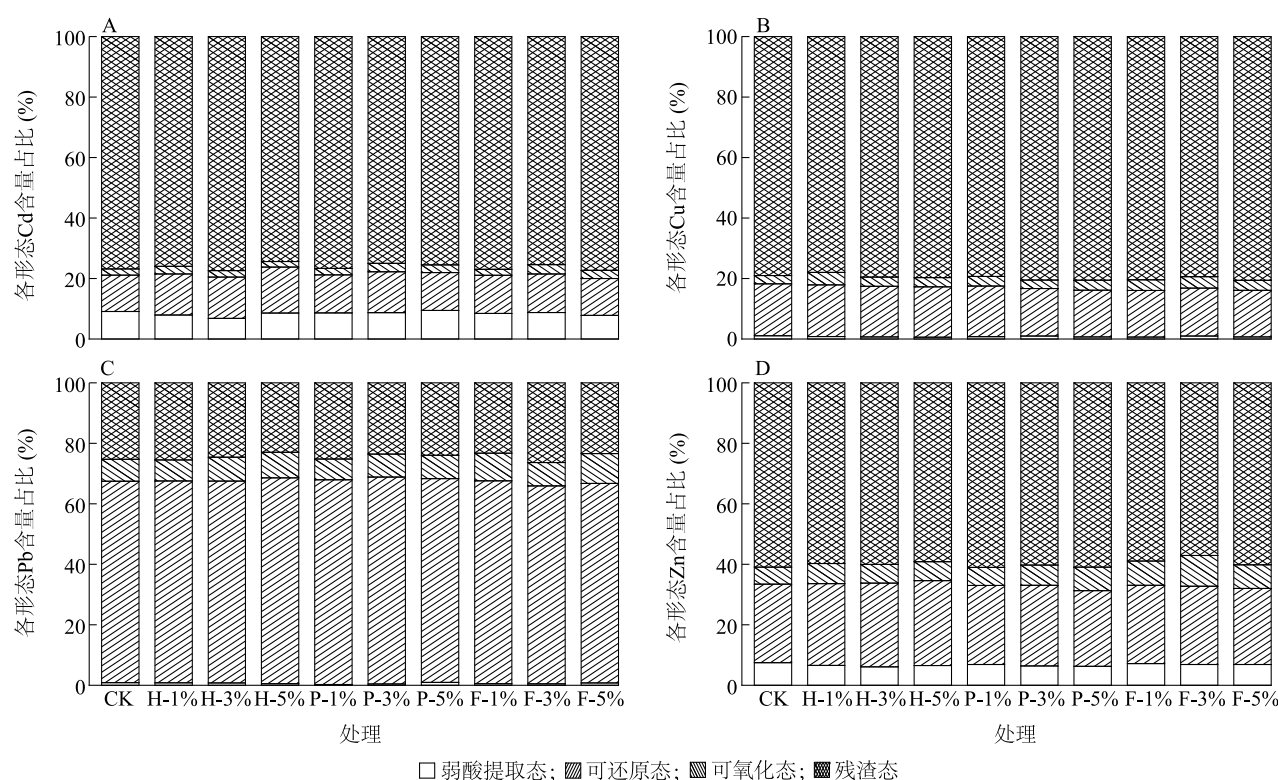
Cd 含量占比为 9.10%, H-3%、F-5%、P-1% 处理的土壤弱酸提取态 Cd 含量分别为 0.068 mg/kg、0.086 mg/kg、0.078 mg/kg。由图 3A 还可以看出, 与 CK 相比, H-3% 处理使弱酸提取态 Cd 含量占比由 9.10% 降至 6.82%, 使残渣态 Cd 含量占比由 76.82% 提高至 77.37%。在添加沸石处理下, 弱酸提取态 Cd 含量占比随沸石添加量的增加呈先降后升再降趋势, F-1%、F-3%、F-5% 处理的弱酸提取态 Cd 含量占比分别由 CK 的 9.10% 降至 8.44%、8.76%、7.82%。此外, 发现膨润土处理对 Cd 的形态分布影响不显著。

添加不同矿物后, 供试土壤中的 Cu 主要以残渣态存在, 其含量为 0.779 9~0.806 0 mg/kg, 弱酸提取态 Cu 含量最低。添加海泡石进行钝化处理, 土壤中的弱酸提取态 Cu 含量均有所降低, 并且随着海泡石添加量的增加, 活性较高的 2 种形态 (弱酸提取态+可还原态) 的 Cu 含量逐渐减少。如图 3B 所示, P-1%、P-3%、P-5% 处理, 弱酸提取态 Cu 含量占比分别由 CK 的 1.05% 降至 0.76%、1.00%、

0.70%, 土壤中的可氧化态 Cu、残渣态 Cu 含量占比均提高。沸石处理同样能降低弱酸提取态 Cu 含量占比, 提高可氧化态、残渣态 Cu 含量占比。

供试土壤中的 Pb 以可还原态为主, 其含量为 0.665 8 mg/kg, 占总含量的 66.58%; 其次是残渣态 Pb, 其含量占总含量的 25.28%。H-3%、H-5%、P-1%、F-3% 处理, 土壤弱酸提取态 Pb 含量分别较 CK 降低了 9.41%、41.17%、70.58%、44.70%, H-3%、H-5%、F-3% 处理均增加了其可氧化态 Pb 含量, F-3% 处理增加了残渣态 Pb 含量。由图 3C 可以看出, H-3%、H-5% 处理, Pb 主要从弱酸提取态向可氧化态转化; 而 F-3% 处理, Pb 主要从弱酸提取态向可氧化态和残渣态转化, 两者均增加了 Pb 的稳定性。

添加 3 种矿物钝化 60 d 后, 供试土壤中的可氧化态、残渣态 Zn 含量分别为 0.056 2 mg/kg、0.609 4 mg/kg, 分别占总含量的 25.96%、60.94%。H-5%、H-3%、P-1%、F-3% 处理, 弱酸提取态 Zn 含量分别较 CK 降低了 18.47%、12.85%、7.89%、7.89%, 可氧化态 Zn 含量表现出增加趋势。各形态 Zn 含量占比见图 3D。



A: Cd; B: Cu; C: Pb; D: Zn。CK: 对照, 未添加任何钝化剂; H-1%、H-3%、H-5% 分别代表海泡石添加量为 1%、3%、5% (质量分数); P-1%、P-3%、P-5% 分别代表膨润土添加量为 1%、3%、5% (质量分数); F-1%、F-3%、F-5% 分别代表沸石添加量为 1%、3%、5% (质量分数)。

图 3 不同矿物处理培养 60 d 后土壤中各形态重金属含量占比

Fig.3 The proportion of various forms of heavy metals in soil after culture for 60 d under different treatments

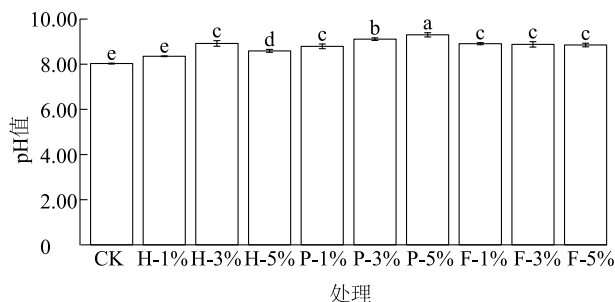
2.5 矿物对土壤 pH 值和酶活性的影响

由图 4 可以看出,添加海泡石、膨润土、沸石钝化处理 60 d 后均使土壤 pH 值升高,且大部分处理与 CK 之间差异显著。与 CK 相比,添加海泡石处理的土壤 pH 值增加了 0.32~0.89,其中 H-3% 处理对土壤 pH 值的影响最大。与 CK 相比,沸石处理使土壤 pH 值提高了 0.82~0.88,但是不同添加量之间无显著差异。膨润土处理提高土壤 pH 值的效果比海泡石、沸石处理显著,并且随着添加量的增加,pH 值也随之提高,最高可使土壤 pH 值提高至 9.30。

由图 5A 可以看出,添加 3 种矿物钝化处理 60 d 后,海泡石、膨润土处理的碱性磷酸酶活性有所增加,但是海泡石、膨润土处理对碱性磷酸酶活性的增加效果不显著。而沸石处理的碱性磷酸酶活性降低,但降低不显著。

由图 5B 可以看出,添加矿物钝化处理 60 d 后,除 P-1%、F-3% 处理外的其他处理的脲酶活性均较 CK 明显增加了 14.49%~26.15%。不同海泡石添加量处理间的脲酶活性没有显著差异,与 CK 相比,分别增加了 19.04%、15.94%、14.49%。F-1%、F-5%

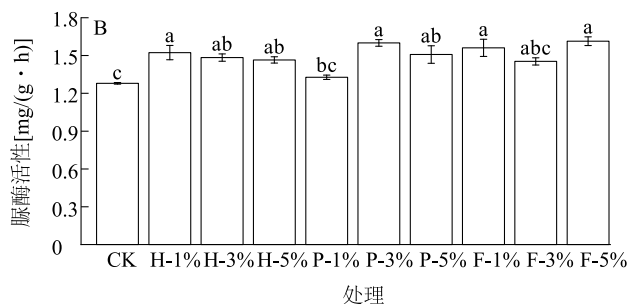
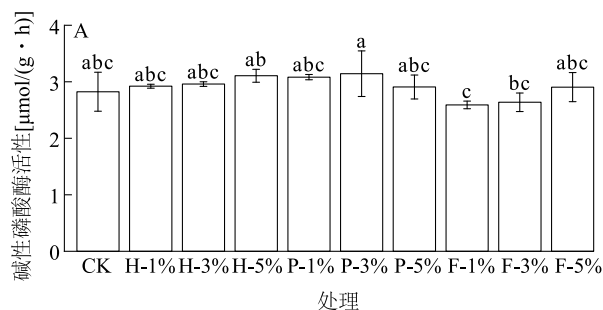
处理的土壤脲酶活性均显著增加,与 CK 相比,增幅分别为 22.01%、26.15%。在本研究中,添加海泡石处理的脲酶活性显著高于对照 ($P<0.05$),说明海泡石处理降低了土壤中重金属的毒性,进而改善了土壤微生物的生存环境。



CK: 对照,未添加任何钝化剂;H-1%、H-3%、H-5% 分别代表海泡石添加量为 1%、3%、5% (质量分数);P-1%、P-3%、P-5% 分别代表膨润土添加量为 1%、3%、5% (质量分数);F-1%、F-3%、F-5% 分别代表沸石添加量为 1%、3%、5% (质量分数)。不同处理间标有不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

图 4 不同处理培养 60 d 后土壤 pH 值

Fig.4 Soil pH after culture for 60 d under different treatments



A: 碱性磷酸酶活性;B: 脲酶活性。CK: 对照,未添加任何钝化剂;H-1%、H-3%、H-5% 分别代表海泡石添加量为 1%、3%、5% (质量分数);P-1%、P-3%、P-5% 分别代表膨润土添加量为 1%、3%、5% (质量分数);F-1%、F-3%、F-5% 分别代表沸石添加量为 1%、3%、5% (质量分数)。不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

图 5 不同处理培养 60 d 后土壤酶活性

Fig.5 Soil enzyme activities after culture for 60 d under different treatments

2.6 相关性分析

表 3 为添加矿物培养 60 d 后,土壤中 TCLP、DTPA 提取态重金属含量与 pH 值、酶活性的 Pearson 相关性分析结果。可以看出,TCLP-Cu、TCLP-Pb、TCLP-Zn 含量与 pH 值呈显著或极显著负相关,说明土壤碱性越大,重金属的浸出毒性越低。DTPA-Cd、DTPA-Cu、DTPA-Pb、DTPA-Zn 含量之间呈极显著正相关关系,但与 TCLP-Cu 含量、TCLP-Pb 含量、TCLP-Zn 含量、pH 值之间均没有显著相关性,

可能是 TCLP 法测得的土壤重金属含量较低的原因。土壤中碱性磷酸酶活性和脲酶活性均与重金属的 DTPA、TCLP 含量呈负相关,但只有脲酶活性与 TCLP-Cu 含量呈显著负相关。

2.7 重金属移动性的变化

由表 4 可以看出,添加 3 种矿物钝化培养 60 d 后,重金属的迁移指数 (MF) 与 CK 相比均有所降低。在不同矿物处理下,Cd 的 MF 由对照的 9.10 下降到 6.82~8.77,其中 H-3% 处理使 MF 下降了

25.05%,极大地降低了土壤中Cd的移动性。在不同矿物处理下,Zn的MF变化规律与Cd相似。H-3%处理,与CK相比,Zn的MF降低效果最明显,降

幅达到18.45%,表明H-3%处理对Cd、Zn均有较好的钝化效果。此外,3种矿物处理均不同程度地降低了Cu、Pb的MF。

表3 培养60 d后土壤各因素间的皮尔逊相关系数

Table 3 Pearson correlation analysis of soil factors after 60 days of culture

因素	DTPA-Cd 含量	DTPA-Cu 含量	DTPA-Pb 含量	DTPA-Zn 含量	TCLP-Cd 含量	TCLP-Cu 含量	TCLP-Pb 含量	TCLP-Zn 含量	pH 值	碱性磷酸 酶活性	脲酶 活性
DTPA-Cd 含量	1.000	0.909 **	0.821 **	0.930 **	0.735 *	0.429	-0.156	0.223	-0.229	-0.226	-0.422
DTPA-Cu 含量		1.000	0.835 **	0.912 **	0.742 *	0.289	-0.135	0.164	-0.027	-0.353	-0.207
DTPA-Pb 含量			1.000	0.969 **	0.681 *	-0.044	-0.471	0.004	0.311	-0.250	-0.086
DTPA-Zn 含量				1.000	0.717 *	0.166	-0.338	0.111	0.100	-0.302	-0.247
TCLP-Cd 含量					1.000	0.243	-0.082	0.129	-0.110	-0.189	-0.224
TCLP-Cu 含量						1.000	0.430	0.625	-0.878 **	-0.266	-0.680 *
TCLP-Pb 含量							1.000	0.465	-0.643 *	-0.105	-0.381
TCLP-Zn 含量								1.000	-0.663 *	-0.465	-0.100
pH 值									1.000	0.061	0.572
碱性磷酸酶活性										1.000	-0.015
脲酶活性											1.000

**、* 分别表示在 0.01、0.05 水平显著相关;DTPA:二乙烯三胺五乙酸浸提法;TCLP:毒性浸出试验法。

表4 钝化培养60 d后重金属的迁移指数(MF)

Table 4 Migration index of heavy metals after passivation culture for 60 d

处理	MF			
	Cd	Cu	Pb	Zn
CK	9.10	1.05	0.86	7.48
H-1%	7.94	0.83	0.81	6.57
H-3%	6.82	0.70	0.78	6.10
H-5%	8.58	0.58	0.50	6.52
P-1%	8.62	0.77	0.26	6.88
P-3%	8.70	1.01	0.43	6.39
P-5%	9.44	0.70	0.93	6.25
F-1%	8.44	0.62	0.54	7.15
F-3%	8.77	0.98	0.47	6.88
F-5%	7.83	0.70	0.78	6.86

CK:对照,未添加任何钝化剂;H-1%、H-3%、H-5%分别代表海泡石添加量为1%、3%、5%(质量分数);P-1%、P-3%、P-5%分别代表膨润土添加量为1%、3%、5%(质量分数);F-1%、F-3%、F-5%分别代表沸石添加量为1%、3%、5%(质量分数)。

3 讨论

在本研究中,重金属污染土壤中添加不同量的海泡石、膨润土、沸石进行钝化培养后,土壤中重金属有效态含量均有所降低,但整体上看,不同矿物对于Cu、Pb、Zn的钝化效率远小于对Cd的钝化效率,

这可能与不同重金属元素的固定机制及矿物性质有关。

海泡石主要通过提高土壤pH值和物理化学吸附2种机制钝化重金属^[27]。培养60 d后,3%添加量的海泡石处理使土壤pH值增加了0.89,对Cd的钝化效率达到了30.00%以上。此外,海泡石表面存在大量的-OH,可以与重金属离子形成稳定的配位体^[28],进而形成氢氧化物、碳酸盐等化合物沉淀^[9]。而海泡石对Pb的钝化机制主要是提高土壤pH值^[29],因此海泡石对不同重金属的钝化效率不一样。沸石添加到重金属污染土壤中,会改变土壤性质^[30],同时其表面带有大量负电荷,可通过吸附作用固定重金属^[31]。膨润土主要含有蒙脱石,结构中含有Si-O、Al-O₄(OH)₂,具有较大的比表面积,能够有效吸附并固定重金属离子^[32]。结合钝化效果与土壤中重金属形态分级BCR结果来看,与其他添加量相比,3种矿物3%添加量处理对Cd、Cu、Pb、Zn的钝化效果均较好,而其他研究发

现,对重金属的钝化效果随着矿物添加量的增加而提高^[33-35],这可能与矿物的性质,以及垃圾中不同的重金属和微塑料等其他污染物有关。大量研究结果表明,微塑料能够吸附重金属,微塑料的老化作用也会引起其与重金属的共迁移,导致土壤环境中重金属的迁移与吸附解析等行为更为复杂^[36-38],可能影响矿物钝化

重金属的过程。

添加海泡石培养 60 d 后,土壤中重金属 Cd 的弱酸提取态含量降低,可还原态、可氧化态含量均增加,尤以 H-3% 处理最为明显,其钝化效率也较高。说明 Cd 在钝化过程中主要从弱酸提取态转化为可还原态、可氧化态,而 Cu、Pb、Zn 主要是从弱酸提取态转化为可氧化态、残渣态。各重金属的形态转化趋势不同,可能与供试土壤中重金属赋存形态的差异有关。

海泡石对土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的钝化效率分别在 25.79%、21.73%、17.84%、25.44% 以上,膨润土和沸石处理,4 种重金属的钝化效率最高分别可达 23.25%、17.74%、5.97%、14.36%,这说明海泡石的钝化效果优于膨润土和沸石,并且 3 种矿物对 Cd 的钝化效果好于 Cu、Pb、Zn,研究结果与陈琪等^[39]的结果一致。此外,用 3 种矿物钝化培养 60 d 后,与 CK 相比,土壤重金属的迁移指数(MF)均有所降低,其中 H-3% 处理使 Cd、Zn 的 MF 降低最明显。整体分析可得,3% 添加量的海泡石对 Cd、Cu、Pb、Zn 污染的土壤有较好的修复效果。

4 结 论

用不同添加量的海泡石、膨润土、沸石培养供试土壤 60 d 后均能够有效降低土壤中 4 种重金属的 DTPA 有效态含量,海泡石处理 Cd 的钝化效率为 25.82%~30.50%,膨润土和沸石处理 Cd、Cu、Pb、Zn 的钝化效率最高分别可达 23.25%、17.74%、5.97%、14.36%,但均小于海泡石处理。整体上看,添加矿物使土壤中重金属的弱酸提取态和可还原态含量降低,残渣态含量升高。其中 H-3% 处理使土壤 Cd 的 TCLP 浸出量减少了 22.88%。

3 种矿物培养 60 d 可以提高土壤 pH 值,较 CK 提高 0.32~1.27,且 Cu、Pb、Zn 的 TCLP 含量均与 pH 值呈显著或极显著负相关。大部分矿物处理可以显著增加土壤脲酶活性,但对碱性磷酸酶活性的影响较小。

总体上看,添加海泡石钝化培养 60 d 对土壤中 4 种重金属的钝化效率高于膨润土、沸石,且能有效降低重金属的 TCLP 浸出量。3 种矿物能够减少重金属的移动性,其中 3% 添加量的海泡石处理钝化效果最好,使重金属 MF 明显下降。

参考文献:

- [1] 靳 琪,高 红,岳 波,等. 村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析[J]. 环境科学,2018,39(9):4385-4392.
- [2] 李 玲,王颀军,唐跃刚,等. 封场垃圾填埋场的治理与城市土地可持续利用[J]. 环境卫生工程,2013,21(3):20-22,25.
- [3] SONG Q B, LI J H. Environmental effects of heavy metals derived from the e-waste recycling activities in China: a systematic review [J]. Waste Management, 2014, 34(12): 2587-2594.
- [4] 王振中,张友梅,邓继福,等. 重金属在土壤生态系统中的富集及毒性效应[J]. 应用生态学报,2006,17(10):1948-1952.
- [5] NORINI M P, THOUIN H, MIARD F, et al. Mobility of Pb, Zn, Ba, As and Cd toward soil pore water and plants (willow and ryegrass) from a mine soil amended with biochar[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 232:117-130.
- [6] 白 珊,倪 幸,杨媛羽,等. 不同原材料生物炭对土壤重金属 Cd、Zn 的钝化作用[J]. 江苏农业学报, 2021, 37(5): 1199-1205.
- [7] 解晓露,袁 鑫,朱晓龙,等. 中碱性镉污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. 土壤通报,2018,49(5):1254-1260.
- [8] LIANG X F, XU Y, XU Y M, et al. Two-year stability of immobilization effect of sepiolite on Cd contaminants in paddy soil [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(13): 12922-12931.
- [9] 韩 君,梁学峰,徐应明,等. 黏土矿物原位修复镉污染稻田及其对土壤氮磷和酶活性的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(11):2853-2860.
- [10] 纪文凝,徐应明,王 农,等. 贝壳粉对农田土壤镉污染钝化修复效应[J]. 农业资源与环境学报,2020,37(2):233-240.
- [11] 宋功宝,万 朴,彭同江,等. 海泡石的化学成分研究[J]. 西南工学院学报,1997(3):40-44.
- [12] 干方群,杭小帅,刘 云,等. 苏南地区膨润土物理化学和矿物学特性研究[J]. 土壤学报,2018,55(4):945-954.
- [13] 张 莉,赵保卫,李瑞瑞. 沸石改良土壤的研究进展[J]. 环境科学与管理,2012,37(1):39-43.
- [14] 吴玉俊,周 航,杨文毅,等. 组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较[J]. 环境科学, 2016, 37(7):2791-2798.
- [15] 郭炜辰,杜立宇,梁成华,等. 天然与改性沸石对土壤 Cd 污染赋存形态的影响研究[J]. 土壤通报,2019,50(3):719-724.
- [16] 林 海,靳晓娜,董颖博,等. 膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响[J]. 环境科学,2019,40(2):945-952.
- [17] 张金秀,何永美,李 博,等. 三种黏土矿物对蚕豆生长和重金属含量的影响[J]. 农业环境科学学报,2019,38(4):845-854.
- [18] 朱 维,刘代欢,陈建清,等. 黏土矿物在土壤重金属污染中的应用研究进展[J]. 土壤通报,2018,49(2):499-504.
- [19] YU M, ZHANG J, TIAN Y. Change of heavy metal speciation, mobility, bioavailability, and ecological risk during potassium fer-

- rate treatment of waste-activated sludge[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(14): 13569-13578.
- [20] GUSIATIN Z M, KLIMIUK E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin [J]. Chemosphere, 2012, 86(4): 383-391.
- [21] 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, 1999: 156-157.
- [22] KIM H T, LEE T G. A simultaneous stabilization and solidification of the top five most toxic heavy metals (Hg, Pb, As, Cr, and Cd) [J]. Chemosphere, 2017, 178: 479-485.
- [23] NEMAT K, BAKAR N K A, ABAS M R, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192: 402-410.
- [24] 龙加洪, 谭菊, 吴银菊, 等. 土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J]. 中国环境监测, 2013, 29(1): 123-126.
- [25] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- [26] SEO B H, KIM H S, KWON S, et al. Heavy metal accumulation and mobility in a soil profile depend on the organic waste type applied[J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, 19(2): 822-829.
- [27] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 石灰和海泡石对镉污染土壤的修复效应与机理研究[J]. 水土保持学报, 2009, 23(1): 111-116.
- [28] 杨秀敏, 任广萌, 潘宇. 海泡石修复重金属 Pb、Zn、Cd 复合污染的土壤[J]. 黑龙江科技学院学报, 2011, 21(4): 268-272.
- [29] 王林, 徐应明, 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): 2093-2098.
- [30] GEORGIEV D, BOGDANOV B, HRISTOV Y, et al. The removal of Cu (II) ions from aqueous solutions on synthetic zeolite NaA[J]. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2012, 64(4): 751-755.
- [31] LI H, SHI W Y, SHAO H B, et al. The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 1106-1111.
- [32] SUN Y B, LI Y, XU Y M, et al. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite[J]. Applied Clay Science, 2015, 105/106: 200-206.
- [33] 谢飞, 梁成华, 孟庆欢, 等. 添加天然沸石和石灰对土壤铜形态转化的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3505-3510.
- [34] 徐奕, 赵丹, 徐应明, 等. 膨润土对轻度镉污染土壤钝化修复效应研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(1): 38-46.
- [35] 孙约兵, 王朋超, 徐应明, 等. 海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4720-4726.
- [36] 万红友, 王俊凯, 张伟. 土壤微塑料与重金属、持久性有机污染物和抗生素作用影响因素综述[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 643-650.
- [37] 胡婷婷, 陈家玮. 土壤中微塑料的吸附迁移及老化作用对污染物环境行为的影响研究进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 353-363.
- [38] LI Y Q, ZHAO C X, YAN C R, et al. Effects of agricultural plastic film residues on transportation and distribution of water and nitrate in soil[J]. Chemosphere, 2020, 242: 125131.
- [39] 陈琪, 朱润良, 葛飞, 等. 两种典型粘土矿物对狐尾藻镉毒害效应的缓解作用[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1596-1601.

(责任编辑: 徐艳)