

膨润土联合磷酸氢二铵原位钝化修复汞污染土壤田间试验*

谢园艳^{1,2} 冯新斌^{1**} 王建旭¹

(¹中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; ²中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 以贵州万山汞矿区污染农田为试验田, 研究添加膨润土、磷酸氢二铵、膨润土+磷酸氢二铵混施对土壤中汞的形态分布以及四季菜心的产量和汞含量的影响。结果表明, 与对照土壤相比, 添加膨润土、磷酸氢二铵、膨润土+磷酸氢二铵混施都能增加四季菜心地上部分和根系的干重, 而且膨润土+磷酸氢二铵混施处理的四季菜心可食部分和根系生物量最大, 分别增加 4.7 和 4.8 倍。与对照相比, 膨润土+磷酸氢二铵混施能显著降低四季菜心地上部分和根系汞含量, 其他处理无明显降低趋势。土壤中添加 3% 膨润土+0.5% 磷酸氢二铵的混施处理四季菜心中汞含量最低。通过分析修复前后土壤汞的形态变化特征发现, 膨润土+磷酸氢二铵混施能显著降低土壤中的有效态汞(溶解态与可交换态和特殊吸附态汞)和铁锰氧化态汞含量, 而有机结合态汞和残渣态汞含量无显著变化。本研究结果可为汞污染土壤修复提供一定技术指导。

关键词 汞; 土壤; 原位钝化; 膨润土; 磷酸氢二铵

中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2014)7-1935-05

In-situ immobilization of mercury in soil using bentonite and diammonium phosphate from a field study. XIE Yuan-yan^{1,2}, FENG Xin-bin^{1**}, WANG Jian-xu¹ (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2014, **33**(7): 1935–1939.

Abstract: The single and combined effects of bentonite and diammonium phosphate additions on the distribution of fractionated Hg in soil and flowering cabbage grown in mercury (Hg) enriched soil were investigated under field conditions at Wanshan mercury mine in Guizhou Province. The results showed that the applications of bentonite, diammonium phosphate, and their mixture increased the dry biomass of the root and shoot of flowering cabbages compared with the control. Especially, the combined treatment resulted in a significant boost of root and shoot dry biomass (4.7 and 4.8 times higher respectively compared to the control). In this combined treatment case, the biomass Hg content was also significantly lower than the control, while this effect was insignificant in the single compound treatments. The flowering cabbages receiving the treatment of 3% bentonite and 0.5% diammonium phosphate had the lowest Hg content in various tissues. Concerning the combined treatments, chemical analysis of Hg fractions present in soil before and after the remediation period indicated a significant decrease in bioavailable Hg (soluble and exchangeable, specifically sorbed fractions) and Fe/Mn-oxide bound Hg content, while the contents of the organic bound and residual Hg fractions were relatively stable. The results from this study may provide new insights and useful information for the remediation of Hg contaminated soil.

Key words: mercury; soil; *in situ* immobilization; bentonite; diammonium phosphate.

汞是一种人体非必需的有毒重金属, 普遍存在

于环境中。据报道, 我国每年因工农业生产向环境中排放汞达 1.9×10^5 t, 使得大面积耕地遭受汞污染(王新和周启星, 2002)。汞进入土壤后, 直接威胁农作物质量安全。例如, 种植在我国万山汞矿区的

* 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室基金项目
和贵州省环保厅“十二五”重金属污染防治规划项目资助。

** 通讯作者 E-mail: fengxinbin@vip.skg.ac.cn

收稿日期: 2013-11-01 接受日期: 2014-03-16

稻米仅甲基汞含量就高达 $170 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于我国食品卫生限量标准中规定的粮食中最大总汞浓度 $20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 2762—2005)。种植在滥木场汞矿区的蔬菜, 可食部分总汞含量达 $18 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Qiu *et al.*, 2006), 是我国食品卫生限量标准中规定的叶菜中最大总汞浓度的 1800 倍 (GB 2762—2005)。按照连续化学浸提法, 可以将土壤中的汞分为溶解态和可交换态、特殊吸附态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态 (Tessier *et al.*, 1979)。作物对土壤中不同形态汞的吸收能力不一样 (张大元和熊强, 2009)。一般情况下, 溶解态和可交换态、特殊吸附态有效性高, 易被植物吸收, 而铁锰氧化态和有机结合态具有潜在有效性, 在土壤环境改变情况下能转化为有效态然后被植物吸收, 而残渣态有效性最低, 植物对其吸收能力相对较差。

汞污染土壤修复技术主要包括稳定/固定化技术、化学钝化技术、玻璃化技术、热解技术、纳米修复技术、土壤淋洗技术、电动修复技术、植物固定技术、植物提取技术和植物挥发技术等 (Wang *et al.*, 2012)。在以上修复技术中, 化学钝化修复技术具有简便、快速、高效等优点, 是修复大面积重金属污染农田土壤的较好选择 (王林等, 2012)。原位钝化技术是通过加入对环境无害的物质, 调节和改变重金属在土壤中的理化性质, 产生沉淀、吸附、离子交换和氧化还原等一系列反应, 来减少重金属的有效态含量, 从而降低其在农作物中的积累 (Kumpiene *et al.*, 2008)。目前, 化学钝化技术已经广泛应用于镉、铅和锌等重金属污染土壤修复 (王立群等, 2009)。常见钝化材料有磷酸盐类、粘土矿物类和氧化物类等 (曹心德等, 2011)。Kot 等 (2007) 通过盆栽试验研究添加胶体硫对汞污染土壤中汞的活性以及燕麦 (*Avena sativa*) 吸收汞的影响, 结果表明, 加入胶体硫后土壤溶液中的汞和燕麦中的汞含量显著降低。Haidouti (1997) 通过室内盆栽实验研究了添加天然沸石对苜蓿草 (*Medicago sativa*) 吸收汞的影响。结果表明, 加入天然沸石后苜蓿根系和地上部分的汞含量显著减少。青长乐和牟树森 (1995) 在汞污染土壤中添加膨润土, 发现加入膨润土后能降低莴笋 (*Lactuca sativa* var. *asparagin*) 中的汞含量并促使有效态汞向残渣态汞转化。但是, 大多试验都是基于室内培养, 关于野外田间实验修复案例较少。

本研究选择贵州万山汞矿区大水溪汞污染农田

为试验田。研究利用膨润土、磷酸氢二铵以及二者混施对土壤汞的形态、农作物 (四季菜心) 产量和汞含量的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

研究地点位于贵州万山汞矿区大水溪村汞污染农田。该农田紧临汞矿废渣堆, 土壤总汞含量达 $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。钝化材料为膨润土 (PRT) 和磷酸氢二铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 为农业级, 材料均购于贵阳天有化工有限公司。供试蔬菜为四季菜心 (*Brassica campestris*), 由郑州市蓝蔬菜种业有限公司提供。

1.2 实验设计

将农田划分为 24 个 $1 \text{ m} \times 2 \text{ m}$ 的小区, 小区之间间隔 30 cm。膨润土和磷酸氢二铵按与土壤质量比加入, 共设 8 个处理: 1) 对照 (CK); 2) PRT 3% + P 1%; 3) PRT 3% + P 0.5%; 4) PRT 3% + P 0.25%; 5) PRT 3%; 6) P 1%; 7) P 0.5%; 8) P 0.25%。土壤修复深度为 16 cm。每个处理 3 次重复。钝化剂于 2013 年 4 月 13 日通过人工撒施, 并用旋耕机翻耕 2 遍使之与土壤均匀混合。土壤加入钝化剂 1 个月后, 种植四季菜心。蔬菜生长期间, 锄草、施肥、喷施农药和灌溉等按照当地生产管理方式进行。蔬菜生长 40 d 后采收。每个小区随机采集 3 ~ 5 株作为一个混合样, 每个处理共有 3 个混合样品。每个小区随机采集 1 个土壤样品, 每个处理共有 3 个土壤样品。

1.3 样品处理与分析

植物样品用自来水冲洗干净后再用去离子水冲洗一遍, 用不锈钢剪刀将其分为根和地上部分然后放置于 60°C 的恒温干燥箱中烘 72 h 至恒重, 记录样品干重。样品用植物碎样机粉碎。土壤样品在室温条件下自然风干, 研磨后过 100 目筛。

植物样品总汞含量利用俄罗斯产的 Lumex RA915+联合 PYRO915+热解系统测定, 参照王翠平等 (2010) 方法测定。土壤 pH 和土壤有机质参照刘光崧 (1996) 方法测定, 土壤总碳、总氮和总硫用 PE2400-II 型元素分析仪测定 (美国, PE 公司)。土壤总汞含量参照李仲根等 (2005) 方法测定, 土壤中汞形态分析参照包正铎等 (2011) 方法测定。

1.4 数据处理

采用 Excel 2003、SPSS 19.0 统计软件进行数据

处理与分析,并利用新复极差法(Duncan法)进行差异显著性检验(显著性水平设为0.05)。

2 结果与分析

2.1 土壤基本理化性质

供试土壤基本理化性质如下:土壤 pH 7.21、总碳 22.5 g · kg⁻¹、总氮 1.7 g · kg⁻¹、总硫 0.3 g · kg⁻¹;土壤有机质含量 40.6 g · kg⁻¹;总汞含量 400 mg · kg⁻¹。有效态汞 1.34 mg · kg⁻¹,占总汞比例 0.3%,铁锰氧化态汞含量为 5.93 mg · kg⁻¹,占总汞比 1.5%,有机结合态汞含量为 367 mg · kg⁻¹,占总汞比例 91%,残渣态汞含量为 35 mg · kg⁻¹,占总汞比例 8%。

2.2 钝化剂对四季菜心生物量的影响

如表 1 所示,与对照相比,种植在各个处理小区的菜心地上和地下部分干重都有不同程度的增加,处理 PRT 3%+P 1%、PRT 3%+P 0.5%、PRT 3%+P 0.25%、P 0.5%、P 0.25% 菜心地上部分与根系增产分别达 206%、152%、482%、470%、338%、299%、192%、201%、185% 和 183%。处理 PRT 3%、P 1% 菜心干重与对照无显著影响。PRT 3%+P 0.5%、PRT 3%+P 0.25% 处理的菜心地上部分和根系干重最大。

2.3 钝化剂对菜心各部位汞含量的影响

由图 1 可见,单独施加 PRT 和 P 处理中(除地上部分汞含量 PRT 与 CK 差异显著),菜心地上部分和根中汞含量与 CK 间差异不显著,即其降低汞含量效果不明显,PRT 和 P 混施处理能显著降低菜心中汞含量。PRT 3%+P 0.5% 处理对土壤汞的处理钝化效果最好,能使菜心根和地上部分的汞含量分别降低 84% 和 52%,PRT 3%+P 0.25% 处理对土壤汞的钝化效果次之,能使菜心根和地上部分的汞

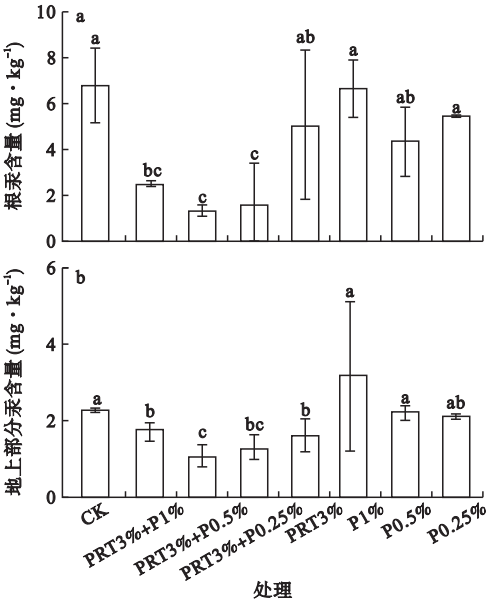


图 1 土壤添加不同钝化剂后四季菜心汞含量
Fig.1 Addition of different amendments in soil on mercury accumulation of flowering cabbage
不同字母表示处理之间差异显著(P<0.05)。

含量分别降低 81% 和 44%,但这两个处理并未达到统计学显著差异。

2.4 钝化剂对土壤汞形态的影响

利用连续化学浸提法测定了修复前后土壤有效态汞(包括溶解态与可交换态和特殊吸附态)、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态汞的含量。如图 2a 所示,PRT 与 P 混施均能有效地降低有效态汞含量(P<0.05),而单施处理均无此效果。铁锰氧化态是潜在生物可利用态,在一定条件下能被植物吸收。从图 2b 可以看出,PRT 与 P 混施均能显著降低铁锰氧化态汞含量,其降低幅度大于有效态汞,最大减少比例达 76%。与修复前相比,修复后土壤有机结合态和残渣态汞的含量无显著变化(图 2c、图 2d)。

3 讨论

钝化剂对作物的增产作用表现在以下方面:一是部分钝化剂本身含有一定的营养元素,二是通过抑制重金属的活性,从而使重金属对作物的毒害性减轻。但是,膨润土本身所含营养元素少,对菜心的增产作用不是很明显,土壤添加有 1% 的磷酸氢二铵的处理作物生物量也没有显著增加,这可能是由以下原因造成的:磷含量过高,作物吸收磷越多,导致植株呼吸作用过于旺盛,消耗的干物质大于积累,造成繁殖器官提前发育,引起作物过早成熟并且产

表 1 不同钝化剂对四季菜心(干重)的生物量影响
Table 1 Effect of different amendments on the biomass (dry weight) of flowering cabbage

处理	地上部分(g)	根系(g)
CK	0.70±0.04 c	0.12±0.02 c
PRT 3%+P 1%	1.76±0.35 b	0.36±0.06 b
PRT 3%+P 0.5%	4.00±0.96 a	0.68±0.13 a
PRT 3%+P 0.25%	3.20±0.78 ab	0.70±0.09 a
PRT 3%	1.37±0.81 bc	0.21±0.02 bc
P 1%	1.28±0.25 bc	0.21±0.05 bc
P 0.5%	2.10±0.37 b	0.34±0.09 b
P 0.25%	1.98±0.42 b	0.38±0.10 b

不同字母代表处理间具有显著差异(P<0.05)。

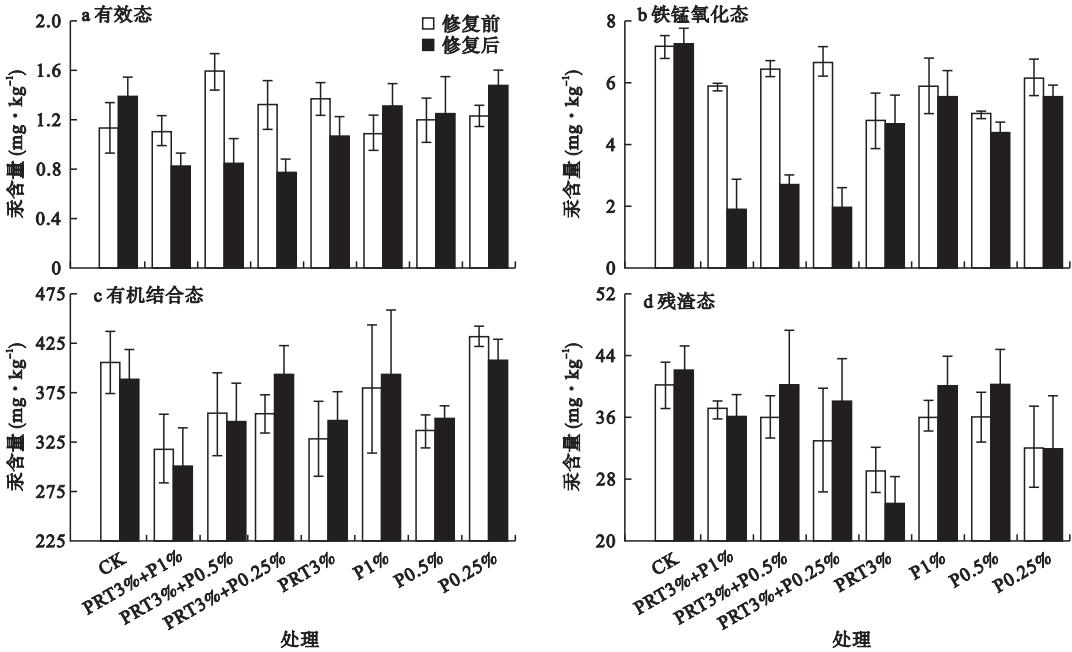


图 2 修复前后土壤汞形态含量的变化特征
Fig. 2 Mercury fractionation in soil before and after remediation

量低。混施处理其增加生物量较单独施加 PRT 或 P 明显,这说明 PRT 与 P 联合作用能抑制汞对菜心的毒性,并提供一定的磷营养元素,促进植物生长。

植物地上部分的汞绝大部分来自大气 (Cui *et al.*, 2013)。研究发现,汞污染土壤是重要的大气汞释放源, Wang 等 (2007) 利用动力学通量箱法测定了万山汞矿区汞污染土壤的汞释放通量,发现汞污染土壤是重要的大气汞释放源而且汞含量高的土壤其汞释放通量就高。刘德绍和青长乐 (2002) 发现,种植在汞含量高土壤中的植物其地上部分汞含量也相对较高。本研究中,土壤总汞含量 400 mg·kg⁻¹,释放到大气的汞可能被四季菜心地上部分所吸收。但本研究中, PRT 3%+P 0.5% 使得四季菜心地上部分汞含量降低。这可能主要由于添加钝化剂降低了土壤汞的生物有效性,抑制了土壤汞向大气挥发,使得植物周边微环境大气汞浓度降低,进而导致植物地上部分汞浓度降低。研究表明,钝化剂加入能显著抑制大气汞挥发。如,李波等 (2002) 发现,添加腐殖酸能降低土壤向大气汞释放通量。闫双堆等 (2006) 通过室内盆栽实验研究发现,通过添加腐殖酸物质可以降低土壤中汞的挥发量。

本研究中,样品汞含量是以干重计算,如果地上部分含水量按 85% 计算, PRT 3%+P 0.5% 处理四季菜心地上部分汞含量 (按鲜重) 为 0.16 mg·kg⁻¹, 仍然超出食品中污染物限量标准 GB 2762—2005 限

定值 0.01 mg·kg⁻¹,这可能由于植物地上部分的汞主要来自大气。研究表明,土壤中的汞能富集在作物根部,但是很难转运到作物地上部分 (Cui *et al.*, 2013)。在万山汞矿区,大气汞浓度可达 2100 ng·m⁻³ (Li *et al.*, 2009),因此四季菜心地上部分汞很有可能来自大气。

钝化剂加入土壤后,主要是通过改变土壤环境如 pH、Eh 以及发物理化学反应来改变重金属元素在土壤中的化学形态与赋存状态,降低土壤重金属的活性 (曹心德等, 2011)。膨润土作为一种天然粘土矿物主要是通过吸附作用降低重金属的生物有效性,磷酸氢二铵作为一种磷酸盐主要是通过与重金属生成沉淀或矿物 (McGowen *et al.*, 2001)。在本实验中,单独施用其中的任一物质都没有显著降低有效态汞的含量。膨润土与磷酸氢二铵通过混施后共同作用,可能通过离子交换或共沉淀等作用,降低土壤有效态和铁锰氧化态汞含量。

施用膨润土和磷酸氢二铵虽然能钝化土壤汞,抑制根系从土壤中吸收汞,但不能阻断四季菜心地上部分从大气吸收汞。利用膨润土和磷酸氢二铵来钝化修复万山汞污染土壤后,再种植叶菜类作物,作物可食部分仍然超标,但可考虑种植根用作物如胡萝卜等,可避免可食部分从大气吸收汞。膨润土和磷酸氢二铵联合施用能极大抑制根系从土壤吸收汞。可见,联合钝化修复对降低根系汞含量效果更

明显。

4 结 论

通过田间试验,发现膨润土与磷酸氢二铵联合使用能有效降低土壤有效态和潜在有效态汞含量(铁锰氧化态),当添加3%的膨润土和0.5%的磷酸氢二铵后,生物有效态和铁锰氧化态汞含量分别降低46%和58%。四季菜心的根系和地上部分干重可分别增加473%和480%。四季菜心根系和地上部分汞含量降低。本研究可为万山汞矿区汞污染土壤修复提供一定的技术指导。

参考文献

- 包正铎,王建旭,冯新斌,等. 2011. 贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布特征. 生态学杂志, **30**(5): 907-913.
- 曹心德,魏晓欣,代革联,等. 2011. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展. 环境工程学报, **5**(7): 1441-1453.
- 李 波,青长乐,魏世强. 2002. 腐殖酸对土壤挥发汞植物有效性的影响研究. 重庆环境科学, **24**(1): 40-42.
- 李仲根,冯新斌,何天容,等. 2005. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞. 矿物岩石地球化学通报, **24**(2): 140-143.
- 刘德绍,青长乐. 2002. 大气和土壤对蔬菜汞的贡献. 应用生态学报, **13**(3): 315-318.
- 青长乐,牟树森. 1995. 抑制土壤汞进入陆生食物链. 环境科学学报, **15**(2): 148-155.
- 闫双堆,卜玉山,刘利军,等. 2006. 不同腐殖酸物质对土壤中汞的固定作用及植物吸收的影响. 环境科学学报, **27**(1): 101-105.
- 王立群,罗 磊,马义兵,等. 2009. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展. 应用生态学报, **20**(5): 1214-1222.
- 王 新,周启星. 2002. 土壤 Hg 污染及修复技术研究. 生态学杂志, **21**(3): 43-46.
- 王 林,徐应明,孙 国,等. 2012. 海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究. 环境学报, **21**(2): 314-320.
- 张大元,熊 强. 2009. 土壤-植物系统中汞的生物有效性及其调控. 安徽农业科学, **37**(31): 15593-15594.
- Cui L, Feng X, Lin C, et al. 2013. Accumulation and translocation of ^{198}Hg in four crop species. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **33**: 334-340.
- Haidouti C. 1997. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. *Science of the Total Environment*, **208**: 105-109.
- Kot FS, Rapoport VL, Kharitonova GV. 2007. Immobilization of soil mercury by colloidal sulphur in the laboratory experiment. *Central European Journal of Chemistry*, **5**: 846-857.
- Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review. *Waste Management*, **28**: 215-225.
- Li P, Feng XB, Qiu GL, et al. 2009. Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, **168**: 591-601.
- McGowena SL, Basta NT, Brown GO. 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*, **30**: 493-500.
- Qiu G, Feng X, Wang S, et al. 2006. Mercury contaminations from historic mining to water, soil and vegetation in Lanmuchang, Guizhou, southwestern China. *Science of the Total Environment*, **368**: 56-68.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**: 844-851.
- Wang JX, Feng XB, Anderson CWN, et al. 2012. Remediation of mercury contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **22**: 1-18.
- Wang SF, Feng XB, Qiu GL, et al. 2007. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China. *Atmospheric Environment*, **41**: 5584-5594.

作者简介 谢园艳,女,1987年生,硕士研究生,研究方向为汞污染土壤修复。E-mail: 657958260@qq.com

责任编辑 魏中青