

用 TCLP 和形态法评估含磷物质修复铅锌矿污染土壤的效果及其影响因素

陈建军^{1,3}, 俞天明¹, 王碧玲², 谢正苗^{1,3*}

(1. 杭州电子科技大学环境科学与工程系, 杭州 310018; 2. 泉州市委办公室, 泉州 362400; 3. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029)

摘要 在温室模拟条件下, 以 P/Pb 摩尔比分别为 0、0.6、1.2、1.8、3.0、4.0 等 6 个 P 水平, 进行了含磷物质修复铅锌矿污染土壤的试验. 采用毒性淋溶提取法 (TCLP)、水溶态和交换态提取法评估了过磷酸钙 (SSP) 和磷酸二氢钾 (MPP) 对铅锌矿污染土壤中 Pb、Zn 的修复效果. 结果表明, SSP 和 MPP 都显著 ($p < 0.05$) 降低土壤交换态和 TCLP 态 Pb 含量, 降低 TCLP 态含量的幅度大小顺序是: MPP (66% ~ 93%) > SSP (26% ~ 69%). MPP 处理的 P 水平在 0.6、SSP 处理的 P 水平在 1.2 ~ 1.8 区间时, 足以把土壤中 TCLP Pb 的含量降低到国际限制标准 ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 以下. MPP 对土壤中 Zn 的 TCLP 态含量无显著影响, 而 SSP 在显著降低了交换态含量的同时, 微量增加了 TCLP 态含量, 但都远低于国际限制标准 ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 各种形态 Zn (TCLP、水溶性、交换态) 的含量均与土壤 pH 显著负相关, 说明即使添加了含 P 物质处理, 土壤中 Zn 的活性主要还是受土壤 pH 控制. 上述结果进一步说明了含 P 物质具有显著降低铅锌矿污染土壤的环境风险的作用.

关键词 毒性淋溶提取法 (TCLP); 磷; 铅; 锌; 土壤修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0185-07

Evaluation of Phosphate-Containing Amendments on Remediation Effect and Influential Factors in a Lead/Zinc Mining Tailings Contaminated Soil Using TCLP and Forms

CHEN Jian-jun^{1,3}, YU Tian-ming¹, WANG Bi-ling², XIE Zheng-miao^{1,3}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. Office of Quanzhou Committee of Communist Party of China, Quanzhou 362400, China; 3. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract A pot experiment was conducted to evaluate the effects of phosphate-containing (P) amendments on the toxicity and bioavailability of Pb and Zn in a soil contaminated by mining tailings using toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and water soluble, exchangeable leaching procedures in order to find out the appropriate P application rates to reduce the soil TCLP extractable Pb to below the USA EPA's regulatory limit levels. The results showed that TCLP extractable Pb concentrations were significantly decreased by up to 93.3% for MPP treatments and up to 68.5% for SSP treatments after P application. The dose required to reduce leachable Pb below the EPA's regulatory limit level was found to be around the molar ratio of $v_{\text{P/Pb}} = 0.6$ for MPP and 1.8 for SSP. It was also found both MPP and SSP could reduce the exchangeable Pb and Zn concentrations that all bio-available Zn forms including water soluble, exchangeable, and TCLP extractable forms in soil were significantly and negatively correlated to soil pH values, indicating that the content of Zn in the soil was mostly controlled by soil pH value even after P application. These results suggest that P as MPP and SSP could successfully decrease the toxicity and bioavailability of Pb and Zn in the contaminated soil.

Key words toxicity characteristic leaching procedure (TCLP); phosphorus; lead; zinc; soil remediation

研究表明, 矿山尾矿和矿渣导致了采矿区土壤的重金属铅 (Pb)、锌 (Zn) 积累^[1], 并通过尘土和食物链危害人体. 重金属在土壤中的活性一直以来是人们研究的重点, 通常将可以被植物根系直接吸收利用的那部分重金属称为活化态^[2]. 土壤水溶性和交换态重金属是生物可吸收的主要形态, 其含量可以间接反映出土壤中重金属的生物有效性^[3-5]. 对于重金属污染的评价方法有很多, 其中毒性淋溶提取法 (toxicity characteristic leaching procedure, TCLP) 是

美国环保局制定的法定重金属污染评价方法^[6,7], 具有简便、快速的特点, 并且有与之相匹配的国际评价标准.

收稿日期 2009-04-12, 修订日期 2009-08-10

基金项目 国家自然科学基金项目 (40771100); 浙江省重大科技专项 (2008C13009); 环境修复与生态健康教育部重点实验室基金项目 (050202)

作者简介 陈建军 (1971 ~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为污染环境修复. E-mail: cjj_19@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhmxie@sina.com

多数矿区退化土壤缺乏有机质和营养元素,因此多是通过添加有机废弃物和无机添加剂来实现污染土壤修复^[8].采用含磷(P)物质修复铅污染土壤是国内外应用较多的原位化学修复方法之一^{—[9~19]}.该法经济、有效,并且容易实施. Zn 和 Pb 具有相似的土壤化学行为,都可以与 P 相互作用,生成溶解度很低的磷化合物.虽然曾经有关于含 P 物质对重金属污染土壤中 Pb 及其陪伴离子(其它重金属)毒性影响的报道^[20~23],但结论各不相同,存在争议,且所采用的评价指标没有量化的标准可依据.因此,采用 TCLP 国际化标准指标来探讨含 P 物质修复中国铅锌矿重金属复合污染土壤的效果及其可行性是很有必要的.

本研究的目的是:探讨不同品种和用量水平的含 P 物质对土壤生物有效性 Pb、Zn 的影响;把铅锌矿污染土壤中重金属毒性降低到国际限制标准以下所需要的 P 用量水平.研究结果可以指导铅锌矿污染土壤中重金属污染修复工程的设计和施工.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自浙江省上虞市东关镇银山畈铅锌矿区污染土壤,土壤质地为壤土,属绍兴青紫泥.按常规标准法取样,采样深度为 0~20 cm.土壤样品风干后,过 3 mm 尼龙筛,土样供实验室培养,其基本理化性质见表 1.

表 1 供试土壤的理化性质和重金属含量

Table 1 Properties and heavy metal contents of the tested soils						
项目	pH	有机质 /g·kg ⁻¹	全钙 /mg·kg ⁻¹	全磷 /mg·kg ⁻¹	全铅 /mg·kg ⁻¹	全镉 /mg·kg ⁻¹
供试土壤	5.81	21.8	27 975	1 305	19 564	852
国家二级标准 ^[24]	<6.50				250	200
浙江省土壤背景值 ^[25]					24.5	84.8
						0.202

1.2 实验设计

盆栽试验采用的 P 添加剂分别以水溶性 P 化合物磷酸二氢钾 KH₂PO₄(MPP,分析纯,中国湖州化学试剂厂生产)和磷肥过磷酸钙(SSP,全 P 含量 152 g·kg⁻¹,有效磷 73.6 g·kg⁻¹,pH 3.09,浙江龙游飞雁化工有限公司生产)的形式加入,设 5 个 P 剂量水平 0.6、1.2、1.8、3.0、4.0, P 剂量水平是按照 P/Pb 物质质量的比例(mol/mol)为基础而设计的.这里的 P 是以全量计算.例如,在 1 kg 供试土壤中(全 Pb 浓度为 19 564 mg·kg⁻¹),如果添加 12.9 g KH₂PO₄(monobasic potassium phosphate, MPP)处理后,那么土壤中的 P/Pb 摩尔比例即为 1.0.实验处理如下:对照处理(CK),MPP 0.6, MPP 1.2, MPP 1.8, MPP 3.0, MPP 4.0, SSP 0.6, SSP 1.2, SSP 1.8, SSP 3.0, SSP 4.0,共 11 个处理,每个处理 4 个重复.处理后的土样充分混匀,装入塑料桶(15 cm×12 cm),每桶装土样 1.2 kg,放入玻璃温室,按土壤饱和和田间持水量的 20%加水,充分搅拌均匀后平衡 4 周.按照常规方法采集土壤样品,每桶采样 150 g 左右,自然风干,粉碎过 1 mm 筛,供土壤有效态重金属的化学分析.

1.3 测定方法

1.3.1 有效 Pb、Zn、P、Ca 提取

水溶性元素提取:在离心管中按土水比(质量

比,下同)1:15 加去离子水,在室温下振荡(250 r·min⁻¹)2 h 后,离心 30 min,过滤,取上清液待测.提取液中的 Pb、Zn、P 和 Ca 的含量用 ICP-OES 测定(IRIS/AP,USA)测定.用 ICP-OES 测定元素时,每 10 个测定样品间用标准样检测结果,以确保测定误差保持在(100±5)%内.

交换态 Pb、Zn 的提取:取上步残渣,按土水比 1:10 加 1 mol·L⁻¹ MgCl₂ 溶液(pH=7.0),振荡(250 r·min⁻¹)1 h 后,离心 30 min,过滤,取上清液待测.提取液中 Pb、Zn 的含量用 novAA 300 火焰原子吸收光谱仪(Aanalytik Jena AG,德国生产)测定.

1.3.2 TCLP 提取 Pb、Zn

土壤重金属 TCLP 提取:TCLP 法是根据土壤酸碱度和缓冲量的不同而制定出的 2 种不同 pH 的缓冲液,作为提取液.当土壤 pH<5 时,加入试剂 1(5.7 mL 冰醋酸于 500 mL 蒸馏水中,再加入 64.3 mL 1 mol·L⁻¹ NaOH,用蒸馏水定容 1 L,保证 pH 值在 4.93±0.05);当土壤 pH>5 时,加入试剂 2(5.7 mL 冰醋酸于蒸馏水中,定容 1 L,保证 pH 值在 2.88±0.05),缓冲液的 pH 用 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 1 mol·L⁻¹ NaOH 来调节,缓冲液的用量是土的 20 倍,即水土比为 20:1.以(30±2)r·min⁻¹ 的速度在常温下振荡 18 h±2 h,离心,过滤,再用 1 mol·L⁻¹ 的

HNO_3 调节提取液 pH 至 2 以长时间保存^[6]. TCLP 提取液中的重金属浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)即为 TCLP 法提取的浓度.

TCLP 提取液中的 Pb、Zn 的含量用 novAA 300 火焰原子吸收光谱仪(Analytik Jena AG, 德国生产)测定. 用原子吸收仪测定元素时, 每 10 个测定样品间用标准样检测结果, 以确保测定误差保持在(100 ± 5)% 内.

1.3.3 其它常规分析

土壤和肥料的重金属元素的全量分析采用 HNO_3 -微波消化法, 用 novAA 300 火焰原子吸收光谱仪测定. 磷肥的全磷测定采用 $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消煮. 有效磷的测定采用磷钼酸喹啉重量法即用微碱性柠檬酸铵溶液提取. 钙镁磷肥和磷矿粉的有效态的测定采用钒钼黄比色法(用 2% 的柠檬酸溶液提取). 土壤 pH(去离子水, 1:2.5)提取, 用 Sartorius Professional Meter PP-15(德国)测定. 土壤的基本理化性质按照常规方法测定^[26].

1.4 数据分析

所有试验数据使用 Microsoft Office Excel 2003、Microsoft Office Visio 2003 以及 SigmaPlot 9.0 绘图, 用 SPSS 软件 12.0 进行统计分析. 处理之间的显著检验是采用 LSD 法和 Duncan 检验相结合, 显著水平为 $p < 0.05$.

2 结果与讨论

2.1 不同 P 处理对土壤 pH 和水溶性 P 的影响
实验结果表明, 与对照相比, 添加 SSP 后显著降低了土壤 pH, 随着剂量水平的增加, 土壤 pH 逐渐降低, 其幅度范围为 0.4 ~ 1.4 个单位(图 1). 这很显然是由 SSP 本身的性质(酸性, pH 3.1)决定的. 相反, 添加 MPP 增加了土壤 pH, 从 5.8 增加到 6.3 ~ 6.8, 增加 P 剂量水平, 土壤 pH 呈现先增后减的趋势, 其中在 1.2 用量水平时达到最高值. 这可能是由磷酸氢根竞争土壤中的吸附点位引起的, 因为 KH_2PO_4 是强碱弱酸盐, 添加到土壤后, 主要是以 H_2PO_4^- 离子形态存在, H_2PO_4^- 交换解吸了吸附在土壤胶体上的 OH^- 从而引起土壤 pH 增加.

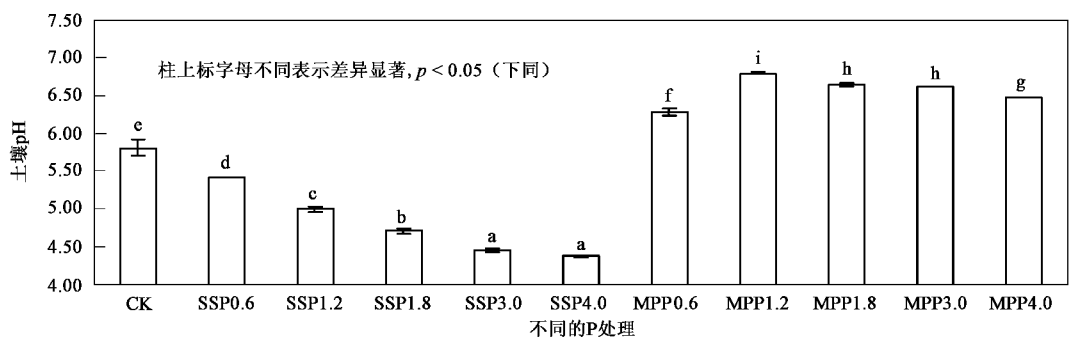


图 1 添加含磷物质对土壤 pH 的影响

Fig.1 Effect of P application on soil pH

毫无疑问, 添加含 P 物质后, 增加了土壤中水溶性 P 的含量, 并且随着 P 剂量的增加而显著增加(见表 2). 添加相同剂量水平的 P, 品种不同, 对水溶性 P 的增加量亦不同: $\text{MPP} > \text{SSP}$, 两者相差 1 个数量级. 这是由于 MPP 是纯 P 试剂, 所有的含 P 化合物都是水溶性的, 而 SSP 是商品磷肥, 水溶性 P 含量只有 $43\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2.2 不同 P 处理对土壤中水溶性 Pb/Zn 的影响

添加 P 后, 土壤中水溶性重金属 Pb、Zn 的浓度变化见表 2. 与对照相比, 添加含 P 物质对水溶性 Pb、Zn 浓度都有显著的影响, 但 P 的品种不同, 其影响截然不同: MPP 处理后, 土壤水溶性 Pb 含量显著高于空白对照, 并且当 P 水平 < 1.8 时, 水溶性 Pb

含量随着 P 水平的增加而增加, 当 P 水平 > 1.8 , 水溶性 Pb 含量随着 P 水平的增加而降低. 相反, 添加 SSP 显著降低了 Pb 含量(降低幅度为 69.0% ~ 99.0%), 尤其在 SSP 1.8 和 SSP 4.0 处理时 Pb 含量低于检测限. 水溶性 Zn 的含量受到含 P 物质的影响较小, 当添加 SSP 处理后, 水溶性 Zn 含量增加, 而添加 MPP 后其含量变化很小, 未达到显著差异. 显然, SSP 与 MPP 这 2 种含 P 物质对土壤中水溶性 Pb、Zn 浓度的不同影响是由这 2 种含 P 物质本身性质不同引起的. 其一, SSP 含有丰富的 Ca^{2+} 离子, 而 MPP 却没有, Ca 可能对 P-Pb 沉淀反应有促进作用^[20]; 其二, SSP 是酸性的, 而 MPP 是中性的, 添加到土壤后对土壤 pH 的影响不同, 因此对 Zn 活性的影响也不

同^[21].将土壤中水溶性 Pb、Zn、Ca 的浓度与土壤 pH 做相关分析,结果发现 Zn 与 pH 呈显著负相关关系($r = -0.917, p < 0.01$),这说明 Zn 的活性主要是受到土壤 pH 的控制,这与其它报道^[10,21]一致.一般认为^[27],含磷物质对土壤中 Zn 活性的影响机制有 2 种,即表面吸附作用机制和沉淀/共沉淀机制,而 pH

则是表面吸附作用机制的主要影响因子.笔者推测,表面吸附作用机制是 MPP 和 SSP 对铅锌矿污染土壤中 Zn 的主导影响机制.结果同时表明,Pb 与 Ca 呈显著负相关($r = -0.856, p < 0.01$),说明 Ca 在 P 与 Pb 的土壤化学过程中也起到了重要的作用.

2.3 不同 P 处理对土壤中交换态 Pb/Zn 的影响

表 2 含磷物质对复合污染土壤中水溶性元素含量的影响¹⁾/mg·kg⁻¹
Table 2 Effect of P application on the water soluble content of some elements in the contaminated soil solution/mg·kg⁻¹

处理	Pb	Zn	Ca	P
CK	2.45 ± 0.21 ^c	0.255 ± 0.024 ^a	204 ± 3 ^b	1.38 ± 0.00 ^a
SSP0.6	0.024 ± 0.000 ^a	1.47 ± 0.08 ^a	398 ± 2 ^c	8.34 ± 0.12 ^a
SSP1.2	0.49 ± 0.002 ^c	6.46 ± 1.60 ^b	441 ± 6 ^d	74.6 ± 5.9 ^b
SSP1.8	低于检出限	6.46 ± 0.23 ^b	469 ± 2 ^{de}	218 ± 2 ^c
SSP3.0	0.76 ± 0.01 ^b	10.4 ± 1.13 ^d	476 ± 3 ^e	351 ± 3 ^c
SSP4.0	低于检出限	8.51 ± 0.84 ^c	478 ± 2 ^e	409 ± 2 ^f
MPP0.6	11.1 ± 1.0 ^d	0.405 ± 0.030 ^a	199 ± 2 ^b	96.3 ± 2.2 ^b
MPP1.2	16.3 ± 3.3 ^e	0.757 ± 0.029 ^a	135 ± 4 ^a	288 ± 24 ^d
MPP1.8	16.7 ± 0.4 ^e	0.247 ± 0.017 ^a	220 ± 20 ^b	1 186 ± 58 ^g
MPP3.0	12.4 ± 1.4 ^d	低于检出限	147 ± 28 ^a	1 703 ± 118 ^h
MPP4.0	12.2 ± 0.8 ^d	0.064 ± 0.000 ^a	221 ± 33 ^b	2 423 ± 149 ⁱ

1) 同一列的数据上标的字母不同表示处理间有显著差异($p < 0.05$),下同

添加不同种类和用量水平的含 P 物质后,显著降低了土壤中的交换态 Pb、Zn 含量(见图 2),降低幅度分别为 39.4% ~ 99.6%、17.1% ~ 93.6%.土壤中重金属的交换态是植物最容易吸收的形态,一定程度上代表了重金属的植物有效性^[3,21,28].因此,上述结果有力证明了含 P 物质具有显著降低土壤中 Pb、Zn 植物有效性的作用.

在 0.6 ~ 4.0 的 P 用量水平区间,相同水平不同品种的含 P 物质降低 Pb 含量的幅度大小顺序是 MPP(74.6% ~ 99.6%) > SSP(39.4% ~ 72.9%),说明水溶性 P 化合物 MPP 降低 Pb 植物有效性的效果显著高于水溶性磷肥 SSP,这可能与 2 种含 P 物质的水溶性 P 含量有关.结果表明,MPP 处理后,土壤交换态 Pb 含量随 P 水平的变化趋势可以明显地划分成 2 个区域:①快速下降区域即 0.6 < P 水平 < 1.8,土壤交换态 Pb 随 P 水平的增加而急速下降;②微降区域即 P 水平 > 1.8,增加 P 水平后土壤交换态 Pb 的变化不显著.上述结果为本课题组后续的探讨研究提供了依据.

与 Pb 相似,品种不同的含 P 物质对交换态 Zn 含量的降低幅度顺序相似,即 MPP(50.2% ~ 93.6%) > SSP(17.1% ~ 29.9%),但 2 个品种降低 Pb 幅度差距比降低 Zn 幅度的差距大,这说明从交换态 Zn 降低幅度的方面,MPP 相对于 SSP 的优势

更大.

将交换态 Pb、Zn 含量分别与水溶性 P 含量和 pH 做相关分析,结果发现交换态 Pb 只与水溶性 P 呈显著负相关,相关系数为 -0.66($p < 0.05$);交换态 Zn 与土壤 pH、水溶性 P 均呈显著负相关,相关系数分别为 -0.785($p < 0.01$)和 -0.741($p < 0.01$).该结果表明土壤中的交换态 Pb 含量即植物有效性主要是受土壤中水溶性 P 含量的影响,这恰好可以解释 MPP 处理的交换态 Pb 降低幅度高于 SSP 的原因.而 Zn 的植物有效性同时受到土壤水溶性 P 含量和土壤 pH 影响.

2.4 不同 P 处理对 TCLP 可提取 Pb/Zn 的影响

TCLP 法提取土壤中的 Pb、Zn 的含量列于表 3.可见,该土壤的 TCLP Pb 含量超过国际限制标准($5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),因此可以被定义为有毒废物^[29].说明该土壤存在环境生态风险,必须引起重视并加以治理.

从表 3 可知,不同用量水平的 MPP 和 SSP 处理均显著($p < 0.05$)降低了土壤中的 TCLP Pb 含量(降低幅度分别为 66% ~ 93%、26% ~ 69%),这与许多研究组的报道相同^[22,23,30].关于把污染土壤修复达到国际标准所需要的 P 用量水平,不同学者的报道不同,Theodoratos 等^[23]曾报道,采用过磷酸钙 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 0.6 P/Pb 摩尔比剂量时可以把

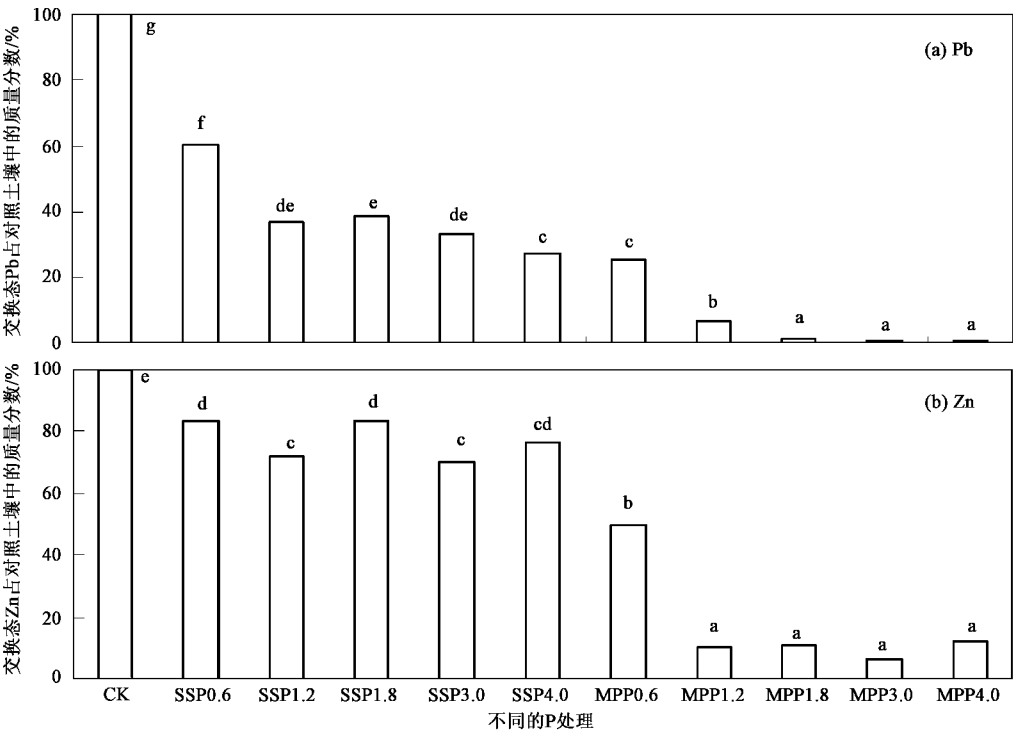


图 2 含磷物质对土壤中交换态 Pb、Zn 的影响

Fig.2 Effect of P application on exchangeable Pb and Zn contents in the contaminated soil

污染土壤(全 Pb 为 24 300 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)中的 TCLP Pb 降低到限制标准以内;而 Chen 等^[30]和 Melamed 等^[31]认为需要 4.0 P/Pb 摩尔比剂量的 P(磷酸或者磷酸 + 过磷酸钙)来修复污染土壤(全 Pb 为 9 100 ~ 10 907 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).本实验结果表明,MPP 处理的 P 剂量水平在 0.6、SSP 处理在 1.2 ~ 1.8 区间时,就足以把本研究土壤中 TCLP Pb 的含量降低到国际限制标准以内,达到了修复铅毒的效果,说明添加 MPP 和 SSP 都可以有效修复铅锌矿污染土壤中的 Pb 毒.上述实验结果证明了采用含 P 物质来修复铅锌矿污染土壤中铅毒的方法是有效、可行的.

虽然土壤中全 Zn 的含量高达 871 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,但 TCLP Zn 的含量只有 0.52 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,远远低于国际限制标准(25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),这可能是由 Zn 本身的地球化学性质决定的.与对照相比,MPP 处理降低了污染土壤中 TCLP Zn 含量,但差异不显著;而添加 SSP 处理后,增加了 TCLP Zn 含量,但所有剂量水平范围的 SSP 处理中的 TCLP Zn 含量都低于国际限制标准范围.有研究表明,酸性含磷物质增加了土壤 Zn 的有效性,而中性和碱性含磷物质降低 Zn 的有效性^[21-32].这说明 SSP 在显著修复铅毒的同时,可能会增加陪伴重金属如 Zn 的环境生态风险,因此今后应用该技术时应该同时添加其它可以降低 Zn 活性的

改良剂,从而达到最佳修复效果.

表 3 含磷物质对污染土壤中 TCLP 可提取 Pb/Zn 的影响

Table 3 Effect of P application on TCLP extractable Pb and Zn in the contaminated soil			
P 的种类	P 的用量水平 (P/Pb 摩尔比)	TCLP Pb / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TCLP Zn / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
SSP	0	10.8 ± 1.02^f	0.52 ± 0.04^{ab}
	0.6	7.96 ± 0.61^e	0.83 ± 0.01^c
	1.2	5.16 ± 0.18^d	0.90 ± 0.01^{cd}
	1.8	4.28 ± 0.15^{cd}	0.99 ± 0.04^e
	3.0	3.48 ± 0.09^{bc}	0.97 ± 0.01^{de}
	4.0	3.40 ± 0.14^{bc}	0.97 ± 0.00^e
MPP	0	10.8 ± 1.02^f	0.52 ± 0.04^{ab}
	0.6	3.73 ± 0.44^c	0.54 ± 0.02^{ab}
	1.2	2.42 ± 0.10^b	0.47 ± 0.09^a
	1.8	1.39 ± 0.08^a	0.58 ± 0.02^b
	3.0	1.01 ± 0.48^a	0.49 ± 0.02^a
	4.0	0.72 ± 0.22^a	0.53 ± 0.00^{ab}
国际限制标准		< 5.0	< 25.0

2.5 TCLP 提取的重金属含量与有效态含量的相关性研究

分别对水溶性 Pb、Zn,交换态 Pb、Zn 的含量与 TCLP Pb、Zn 的含量做相关分析,结果见图 3.可以看出,对 Pb 而言,交换态与 TCLP 态相关性最好,相关

系数达 0.984($p < 0.01$),水溶态与 TCLP 态相关性次之,相关系数为 -0.625 ($p < 0.05$);而对 Zn 而言,水溶性含量与 TCLP 态相关性最好,相关系数(R^2)为 0.904($p < 0.01$),交换态次之(0.652 , $p < 0.05$).

另外,分析结果表明,各种形态 Zn(TCLP、水溶

性、交换态)的含量均与土壤 pH 显著负相关,相关系数分别为 -0.952 ($p < 0.01$) -0.917 ($p < 0.01$) -0.784 ($p < 0.01$),再次支持了即使添加了含 P 物质处理,土壤中 Zn 的活性主要还是受土壤 pH 控制的观点.

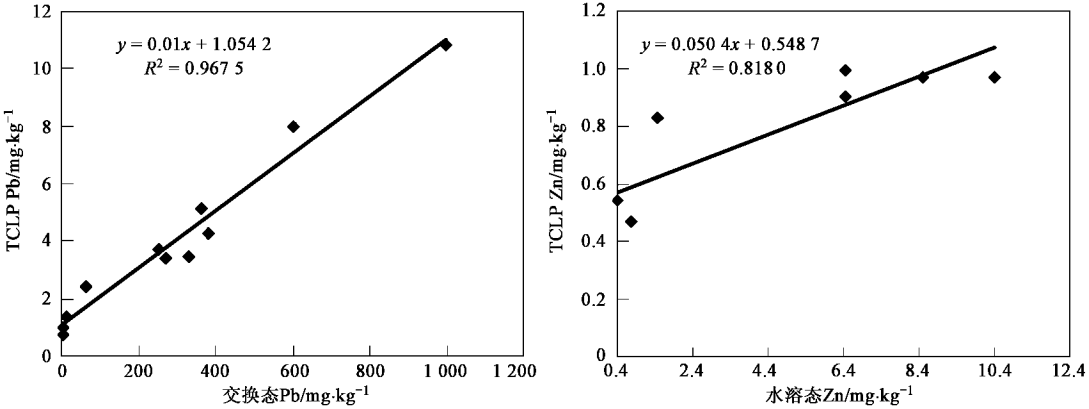


图 3 TCLP 提取的重金属含量与有效性含量的相关关系

Fig.3 Correlations between TCLP extractable content and water soluble or exchangeable contents of Pb and Zn in the soil after P application

3 结论

(1) SSP 和 MPP 都具有显著降低土壤交换态、TCLP 态 Pb 含量的作用,降低大小顺序是 :MPP > SSP. MPP 显著降低了水溶性、交换态、TCLP 态 Zn 的含量,而 SSP 增加了水溶性和 TCLP 态 Zn 的含量.

(2) MPP 处理的 P 剂量水平在 0.6、SSP 处理的 P 剂量水平在 1.2 ~ 1.8 区间时,就足以把土壤中 TCLP 态 Pb 的含量降低到国际限制标准以内,从而修复铅毒.

(3) 对 Pb 而言,交换态与 TCLP 态相关性最显著.而对 Zn 而言,是水溶性含量与 TCLP 态相关性最显著.

(4) 各种形态 Zn(TCLP、水溶性及交换态)含量均与土壤 pH 显著负相关,说明即使添加了含 P 物质处理,土壤中 Zn 的活性主要还是受土壤 pH 控制.

参考文献 :

[1] Dudlka S , Adriano D C . Environmental impacts of metal ore mining and processing : a review [J] . J Environ Qual , 1997 , **26** :590-602 .

[2] Singh J P , Karwasra S P S , Singh M . Distribution and forms of copper , iron , manganese and zinc in calcareous soils of India [J] . Soil Sci , 1988 , **146** :359-366 .

[3] Xian X . Effect of chemical forms of cadmium , zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants [J] . Plant Soil , 1989 , **113** :257-264 .

[4] 党志 , 刘丛强 , 尚爱安 . 矿区土壤重金属活动性评估方法的研究进展 [J] . 地球科学进展 , 2001 , **16** (1) :86-92 .

[5] 章明奎 , 方利平 , 周翠 . 污染土壤重金属的生物有效性和移动性评价 :四种方法比较 [J] . 应用生态学报 , 2006 , **17** (8) :1501-1504 .

[6] Chang E E , Chiang P C . Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods [J] . Chemosphere , 2001 , **45** :91-99 .

[7] Bilge A , Mehmet A Y . Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification [J] . Water Air Soil Pollut , 2002 , **133** :253-263 .

[8] 黄铭洪 , 骆永明 . 矿区土地修复与生态恢复 [J] . 土壤学报 , 2003 , **40** (2) :161-167 .

[9] 陈世宝 , 朱永官 , 马义兵 . 不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷迁移的影响 [J] . 环境科学学报 , 2006 , **26** (7) :1140-1144 .

[10] 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** (6) :1189-1194 .

[11] 王新 , 吴燕玉 , 梁仁禄 , 等 . 各种改性剂对重金属迁移、积累影响的研究 [J] . 应用生态学报 , 1994 , **5** (1) :89-94 .

[12] 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] . Environ pollut , 2005 , **138** :34-45 .

[13] Cao X D , Ma Q Y , Singh S P , et al . Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions [J] . Environ Pollut , 2008 , **152** :184-192 .

[14] Chrysoschoou M , Dermatas D , Grubb D G . Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization :The unclear role of phosphate [J] . J Hazard Mater , 2007 , **144** :1-14 .

[15] Deydier E , Guilet R , Cren S , et al . Evaluation of meat and bone meal combustion residue as lead immobilizing material for *in situ* remediation of polluted aqueous solutions and soils :“ Chemical and ecotoxicological studies ” [J] . J Hazard Mater , 2007 , **146** :227-236 .

- [16] Raicevica S , Kaludjerovic-Radoicicb T , Zouboulisc A I. *In situ* stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates : theoretical prediction and experimental verification [J]. J Hazard Mater , 2005 , **B117** :41-53.
- [17] Singh S P , Ma L Q , Hendry M J. Characterization of aqueous lead removal by phosphoric clay : Equilibrium and kinetic studies [J]. J Hazard Mater , 2006 , **B136** :654-662.
- [18] Sneddon I R , Orueetxebarria M , Hodson M E , *et al.* Use of bone meal amendments to immobilize Pb , Zn and Cd in soil : A leaching column study [J]. Environ Pollut , 2006 , **144** :816-825.
- [19] Spuller C , Weigand H , Marb C. Trace metal stabilization in a shooting range soil : Mobility and phytotoxicity [J]. J Hazard Mater , 2007 , **141** :378-387.
- [20] Chen S B , Xu M G , Ma Y B , *et al.* Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil [J]. Ecotox Environ Safe , 2007 , **67** :278-285.
- [21] Zwonitzer J C , Pierzynski G M , Hettiarachchi G M. Effects of phosphorus additions on lead , cadmium , and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil [J]. Water Air Soil Pollut , 2003 , **143** :193-209.
- [22] Hettiarachchi G M , Pierzynski G M , Oehme F W , *et al.* Treatment of contaminated soil with phosphorus and manganese oxide reduces lead absorption by Sprague-Dawley rats [J]. J Environ Qual , 2003 , **32** :1335-1345.
- [23] Theodoratos P , Papassiopi N , Xenidis A. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion [J]. J Hazard Mater , **B94** :135-146.
- [24] GB 15618-1995 土壤环境质量标准 [S].
- [25] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京 :中国环境科学出版社 , 1990. 329-380.
- [26] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京 :中国农业出版社 , 1999. 305-336.
- [27] Cao X D , Ma Q Y , Rhue D R. Mechanisms of lead , copper , and zinc retention by phosphate rock [J]. Environ Pollut , 2004 , **131** :435-444.
- [28] 王碧玲 , 谢正苗. 磷对铅、锌和镉在土壤固相-液相-植物系统中迁移转化的影响 [J]. 环境科学 2008 **29** (11) :237-242.
- [29] US EPA. Temporary suspension of toxicity characteristics rule for specified lead-based paint debris , EPA 40 CRF , Parts 260 and 261 [R]. Fed Reg , 1998 , **63** :28555-70249.
- [30] Chen M , Ma Q Y , Singh S P , *et al.* Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb by using P amendments [J]. Adv Environ Res , 2003 , **8** :93-102.
- [31] Melamed R , Cao X , Chen M , *et al.* Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application [J]. Sci Total Environ , 2003 , **305** :117-127.
- [32] Wang B L , Xie Z M. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead , zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil [J]. J Environ Sci (China) 2008 **20** (9) :1109-1117.