

新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究

王林^{1,2}, 徐应明^{1,2*}, 梁学峰^{1,2}, 孙扬^{1,2}, 秦旭^{1,2}

(1. 农业部环境保护科研监测所污染防治研究室, 天津 300191; 2. 农业部/天津市产地环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191)

摘要:采用盆栽实验,研究了新型杂化材料及其与磷酸盐复配使用对镉铅复合污染土壤的钝化修复效果,并通过重金属形态分析、吸附平衡实验以及 X 射线光电子能谱(XPS)探讨了杂化材料钝化修复重金属污染土壤的机制.结果表明,杂化材料单一处理对油菜生长没有明显的促进作用,而杂化材料与磷酸盐复合处理则能显著提高油菜地上部和根部生物量,分别比对照最大增加 75.53% 和 151.22%.不同杂化材料处理均可显著降低油菜体内 Cd、Pb 含量,可使油菜地上部 Cd、Pb 含量分别最大降低 66.79% 和 48.62%;杂化材料与磷酸盐复配处理抑制油菜吸收 Cd、Pb 的效果优于杂化材料单一处理.不同杂化材料处理均可显著降低土壤 TCLP 提取态 Cd、Pb 含量,其中杂化材料与磷酸盐复配处理降低 TCLP 提取态 Cd、Pb 含量的效果显著优于杂化材料单一处理.杂化材料通过其表面的巯基与 Cd、Pb 离子发生配位反应,形成双齿配体来吸附固定土壤中的 Cd、Pb 活性组分,促进土壤中的 Cd、Pb 由活性高的酸可提取态向活性低的残渣态转化,从而显著降低 Cd、Pb 在土壤中的生物有效性和可迁移性,进而达到钝化修复 Cd、Pb 复合污染土壤的目的.综合实验结果,杂化材料与磷酸盐复配使用对镉铅复合污染土壤的钝化修复效果最佳,杂化材料主要通过专性化学吸附反应来钝化修复土壤镉铅污染.

关键词:杂化材料; 镉; 铅; 复合污染; 土壤; 钝化修复; 油菜

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)02-0581-08

Effect and Mechanism of Immobilization of Cadmium and Lead Compound Contaminated Soil Using New Hybrid Material

WANG Lin^{1,2}, XU Ying-ming^{1,2}, LIANG Xue-feng^{1,2}, SUN Yang^{1,2}, QIN Xu^{1,2}

(1. Department of Pollution Control, Institute of Agro-Environmental Protection, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 2. Key Laboratory of Production Environment and Agro-Product Safety of Ministry of Agriculture and Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Food Safety, Tianjin 300191, China)

Abstract: The effect of new hybrid material and its compound treatments with phosphate on immobilization of cadmium and lead in contaminated soil was investigated using a pot-culture experiment, and the immobilization mechanism of hybrid material was clarified through analysis of heavy metal fractions, sorption equilibration experiment and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The single treatments of hybrid material could not significantly promote growth of *Brassica chinensis*, while the compound treatments of hybrid material and phosphate markedly increased dry biomass of shoots and roots, with maximal increases of 75.53% and 151.22%, respectively. Different hybrid material treatments could significantly reduce Cd and Pb concentrations in shoots, with maximal reductions of 66.79% and 48.62%, respectively, and the compound amendment treatments appeared more efficient than the single amendment treatments in reducing Cd and Pb uptake of *B. chinensis*. Different hybrid material treatments could significantly decrease concentrations of toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) extractable Cd and Pb, and the compound hybrid material treatments appeared more efficient than the single treatments in reducing TCLP extractable Cd and Pb. Through the formation of bidentate ligand between metal ions and surface sulfhydryl by complexing reaction, the hybrid material could absorb and fix mobile fractions of Cd and Pb in soil, and promote transformation of acid extractable Cd and Pb into residual fraction, resulting in significant reduction of heavy metals bioavailability and mobility and then fixing remediation of contaminated soil. In summary, the compound treatment of hybrid material and phosphate is the most effective treatment for immobilization of Cd and Pb in contaminated soils, and the hybrid material inactivates Cd and Pb in soil mainly through special chemical adsorption.

Key words: hybrid material; cadmium; lead; compound contamination; soil; immobilization; *Brassica chinensis*

收稿日期: 2010-03-08; 修订日期: 2010-07-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06Z334); 国家自然科学基金项目(40901154); 天津市应用基础及前沿技术研究计划项目(10JCYBJC06300); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(农业部环境保护科研监测所)项目

作者简介: 王林(1980~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为土壤重金属污染修复技术, E-mail: fangyan1702@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: ymxu1999@126.com

重金属污染土壤的修复一直是国内外环境科学研究的热点和难点问题. 在修复土壤重金属污染的各种技术中, 原位钝化修复技术以其简便、快速、效果好和经济实用等优点而受到越来越多的重视^[1-3]. 目前, 常用的钝化剂有磷酸盐、碱性物质以及有机物料等, 这些钝化剂一般投加量较大, 在修复污染土壤同时往往会对土壤理化性质产生不良影响, 从而影响土壤的后续利用^[4]. 为此, 近年来一些新材料开始被用于土壤重金属污染钝化修复研究中, 如介孔材料^[5]、多酚物质^[6]以及纳米材料^[7,8]等, 这些材料都在较低的投加水平下取得了良好的修复效果. 另外, 对于土壤环境中普遍存在的复合污染, 单独使用一种钝化剂一般较难达到修复的要求, 多种钝化剂联合使用是一个较好的解决方法, 近年来的一些研究也证明了这一点^[9-11].

本研究所使用的新型杂化材料是以介孔材料作为基体, 采用共缩聚法, 通过表面修饰引入对重金属离子具有强键合固定能力的巯基, 制备出具有高比表面积的有机-无机多孔杂化材料^[12]. 前期研究表明, 它对水体中的镉铅离子具有良好的吸附固定能力, 但对重金属污染土壤是否也有较好的钝化修复效果, 还有待研究. 通过室外盆栽实验, 本研究分析了该新型杂化材料及其与磷酸盐复配使用对镉铅复合污染土壤的钝化修复效果, 并通过重金属形态分析、吸附平衡实验以及 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析技术, 探讨了杂化材料钝化修复重金属污染土壤的机制, 以期为该材料用于重金属污染土壤的钝化修复提供理论依据.

1 材料与方 法

1.1 盆栽实验

供试土壤采自湖北省大冶市罗桥乡, 土壤类型为黄棕壤, 其基本理化性质如下: pH 值 7.45, 阳离子交换量 (cation exchange capacity, CEC) 17.6 cmol/kg, 有机质含量 3.12%, Cd 含量 1.34 mg/kg, Pb 含量为 65.08 mg/kg. 用 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 配制溶液, 将其添加到供试土壤中, 使土壤中 Pb 含量达到 336 mg/kg, 制成 Cd、Pb 复合污染土壤. 供试的有机-无机多孔杂化材料为实验室自制^[12]; 供试的磷酸盐为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯). 供试植物为油菜 (*Brassica chinensis*), 品种为上海青, 购自天津市农科院蔬菜种子分公司.

实验共设 8 个处理, 分别为 (以下均为质量分

数): ①CK (对照); 磷酸盐单一处理: ②P (0.5% 磷酸盐); 杂化材料单一处理: ③M1 (0.1% 杂化材料), ④M2 (0.2% 杂化材料), ⑤M3 (0.4% 杂化材料); 杂化材料与磷酸盐复合处理: ⑥M1 + P (0.1% 杂化材料 + 0.5% 磷酸盐), ⑦M2 + P (0.2% 杂化材料 + 0.5% 磷酸盐), ⑧M3 + P (0.4% 杂化材料 + 0.5% 磷酸盐). 每个处理设 3 次重复.

将钝化剂与供试土壤混匀后装入塑料盆 (直径 23 cm, 高 19 cm), 每盆装土 2.5 kg, 同时施入尿素 (N 150 mg/kg) 和磷酸氢二钾 (P 45 mg/kg, K 115 mg/kg) 作为底肥. 平衡 30 d 后播种, 出苗后每盆留苗 4 株, 整个生长期均用去离子水浇灌, 控制盆中土壤含水量约为田间持水量的 65% 左右. 油菜生长 60 d 后收获.

植物样品洗净、烘干后称重, 采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法消解^[13]. 土壤样品中的重金属全量分析采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法消解; 可提取态重金属分析采用 TCLP 法浸提^[14], 浸提液 pH 为 2.88 ± 0.05 , 固液比为 1:20, 以 (30 ± 2) r/min 的速度在常温下振荡 (18 ± 2) h, 离心, 过滤; 土壤中 Cd 和 Pb 的形态分级采用改进的 BCR 法^[15], 分为 4 个形态: 酸可提取态 (F1)、可还原态 (F2)、可氧化态 (F3) 以及残渣态 (F4). 待测液中的重金属含量均采用原子吸收光谱仪 (Solaar M6, Thermo Fisher Scientific, USA) 测定.

1.2 吸附平衡实验

称取 0.05 g 过 100 目筛的杂化材料置于聚乙烯离心管中, 分别加入 50 mL 一系列浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 其中, Pb^{2+} 浓度为 20 ~ 300 mg/L, Cd^{2+} 浓度为 25 ~ 150 mg/L. 在 25℃ 下于 180 r/min 的水平振荡机上振荡 24 h, 使反应达到平衡, 离心 (14 000 r/min) 15 min 后过滤, 测定上清液中的 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 的浓度, 计算其吸附量.

1.3 XPS 分析

将吸附平衡实验中达到饱和和吸附的杂化材料经离心分离后, 真空干燥, 研磨, 采用 X 射线光电子能谱仪 (Kratos Axis Ultra DLD) 分别测定样品中 Pb 和 Cd 的结合能. 测定条件为: Al-K α 单色化 X 射线源, 宽谱扫描能量 160 eV, 高分辨精细扫描能量 40 eV.

2 结果与讨论

2.1 杂化材料对油菜生长的影响

杂化材料不同处理对油菜地上部和根部生物量的影响见图 1. 就地上部生物量 [图 1(a)] 来看, 除了 M2 以外, 杂化材料单一处理未能显著提高油菜

生物量;而杂化材料与磷酸盐复配处理则均可显著增加油菜生物量($p < 0.05$),最大可比对照提高 75.53%,但复配处理的生物量和磷酸盐单一处理没有显著差异。

就根部生物量变化趋势[图 1(b)]来看,除了

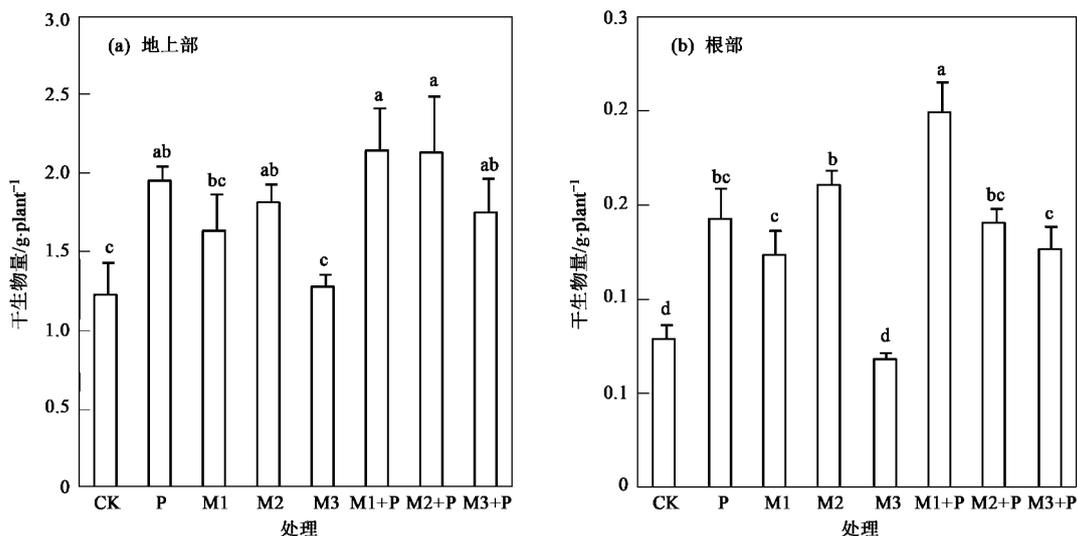


图 1 不同杂化材料处理对油菜生长的影响

Fig. 1 Effects of different hybrid material treatments on growth of *B. chinensis*

由此可见,杂化材料与磷酸盐复配处理以及磷酸盐单一处理对油菜的增产作用优于杂化材料单一处理,单独添加杂化材料并无明显的增产作用。这可能是因为杂化材料主要成分为化学性质稳定的 SiO_2 ,对土壤肥力没有影响,而磷酸盐的增产作用则比较明显;此外,由于供试土壤镉铅污染水平较低,即使在对照处理中,油菜仍能正常生长,并未表现出受抑制的症状。因此,在镉铅轻度污染的土壤中,杂化材料通过吸附固定重金属从而降低其植物毒性、促进植物生长的作用并未显著地表现出来。

2.2 杂化材料对油菜吸收 Cd、Pb 的影响

不同杂化材料处理对油菜体内 Cd、Pb 含量的影响见表 1。随着杂化材料添加量增加,油菜地上部 Cd 含量呈逐步下降趋势;而且除了 M1 处理外,其余钝化剂处理均显著降低了地上部 Cd 含量,最大可比对照降低 66.79%。就根部 Cd 含量来看,所有钝化剂处理均显著减少了根部的 Cd 吸收,最大可比对照降低 65.70%。

由表 1 可知,随着杂化材料添加量增大,油菜地上部 Pb 含量也呈现逐步下降趋势;而且杂化材料与磷酸盐复配处理降低地上部 Pb 含量的效果显著优于杂化材料单一处理,其中以 M3 + P 处理的效果最

好,该处理地上部 Pb 含量比对照降低 48.62%。就根部 Pb 含量来看,除了 M1 处理外,其余钝化剂处理均显著减少了根部的 Pb 吸收,最大可比对照降低 42.75%。

杂化材料单一处理 M3 以外,其余钝化处理均显著提高了油菜生物量,其中以复配处理 M1 + P 的增产作用最佳,可比对照处理增产 151.22%;而所有添加磷酸盐的处理,除了 M1 + P 以外,生物量没有显著差异。

好,该处理地上部 Pb 含量比对照降低 48.62%。就根部 Pb 含量来看,除了 M1 处理外,其余钝化剂处理均显著减少了根部的 Pb 吸收,最大可比对照降低 42.75%。

由上述实验结果可知,无论是从影响的显著性还是影响的程度,杂化材料对油菜 Cd 吸收的降低效果均要比 Pb 显著,而与磷酸盐复配使用则使杂化材料对油菜 Pb 吸收的降低效果有所改善,特别是对于地上部来说。因此,在钝化修复镉铅复合污染土壤时,将杂化材料和磷酸盐联合使用能够获得较好的修复效果。

2.3 杂化材料对土壤 Cd、Pb 迁移性的影响

TCLP 法是由美国环保局 (USEPA) 提出的一种环境污染评价方法,主要用于检测固体介质或废弃物中重金属元素和有机污染物的溶出性和迁移性^[16]。目前,国内外已有学者将该方法用于重金属污染土壤钝化修复效果的评价,采用该方法分析钝化修复后土壤中重金属元素的溶出量,以此来判断钝化剂的修复效率以及重金属元素生物有效性和迁移能力的变化^[17, 18]。

图 2 描述了杂化材料不同处理对污染土壤 TCLP 提取态 Cd、Pb 含量的影响。在杂化材料单一

表 1 不同杂化材料处理对油菜体内 Cd、Pb 含量的影响

Table 1 Effects of different hybrid material treatments on Cd and Pb concentrations of *B. chinensis*

处理	地上部 Cd 含量 /mg·kg ⁻¹	降低率 /%	根部 Cd 含量 /mg·kg ⁻¹	降低率 ³⁾ /%	地上部 Pb 含量 /mg·kg ⁻¹	降低率 /%	根部 Pb 含量 /mg·kg ⁻¹	降低率 /%
CK	5.05 ± 0.65 ¹⁾ a	—	7.57 ± 0.52a ²⁾	—	8.02 ± 0.58a	—	32.93 ± 5.31a	—
P	3.40 ± 0.35b	32.72	6.11 ± 0.74b	19.25	4.83 ± 0.42cd	39.75	20.64 ± 3.59cd	37.32
M1	4.72 ± 0.28a	6.50	5.47 ± 0.39bc	27.76	7.18 ± 0.62a	10.44	27.40 ± 3.26ab	16.78
M2	3.30 ± 0.24b	34.74	5.84 ± 0.42b	22.89	6.80 ± 0.37ab	15.22	22.71 ± 2.41bcd	31.05
M3	2.28 ± 0.40de	54.88	2.60 ± 0.31e	65.70	5.93 ± 0.41bc	26.08	25.55 ± 3.06bc	22.41
M1 + P	3.17 ± 0.27bc	37.22	4.15 ± 0.52cd	45.24	5.37 ± 0.62c	33.05	18.85 ± 2.44d	42.75
M2 + P	2.59 ± 0.28cd	48.63	2.65 ± 0.20e	65.00	5.05 ± 0.29cd	37.05	22.63 ± 1.39bcd	31.27
M3 + P	1.68 ± 0.21e	66.79	3.20 ± 0.36de	57.74	4.12 ± 0.50d	48.62	20.34 ± 2.58cd	38.24

1)表中数据为平均值 ± 标准差 ($n = 3$); 2)多重比较采用 LSD 法,同一列中字母不同表示处理间差异显著 ($p < 0.05$); 3)降低率表示钝化剂处理的重金属含量相对于对照降低的百分率

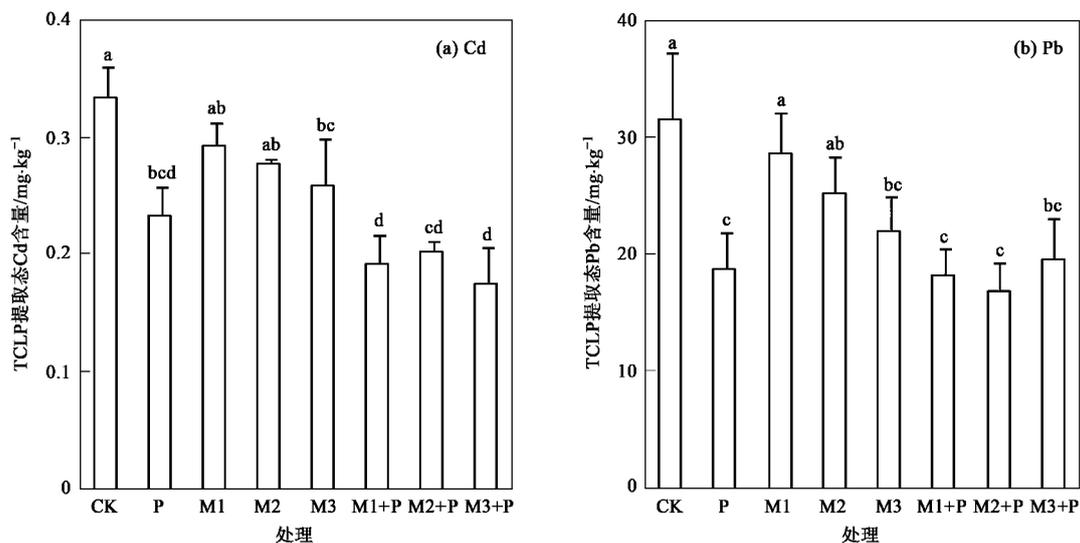


图 2 不同杂化材料处理对 TCLP 提取态重金属含量的影响

Fig. 2 Effects of different hybrid material treatments on concentrations of heavy metals in extractant solutions by TCLP

处理中,随着钝化剂投加量的增加,TCLP 提取态重金属含量逐渐下降,高投加量处理 M3 显著降低了可提取态 Cd、Pb 含量,使其分别比对照减少 22.38% 和 29.86%。而磷酸盐单一处理以及杂化材料和磷酸盐复配处理则均显著降低了 TCLP 提取态 Cd、Pb 含量,最大分别使其比对照减少 47.68% 和 46.18%。

从上述实验结果可以看出,杂化材料与磷酸盐复配处理降低 TCLP 提取态重金属含量的效果显著优于杂化材料单一处理。这表明,杂化材料和磷酸盐联合使用可以更好地提高对镉铅复合污染土壤的钝化修复效率,有效抑制镉铅在土壤中的迁移。

2.4 杂化材料对土壤 Cd、Pb 污染的钝化修复机制探讨

2.4.1 添加杂化材料对土壤 Cd、Pb 形态的影响

为了阐明杂化材料钝化修复重金属污染土壤的

机制,选取代表性处理 CK、P、M3 以及 M3 + P,利用 BCR 连续提取法分析这些处理中土壤 Cd、Pb 形态的变化。如图 3 所示,污染土壤中的 Cd 主要以酸可提取态 (F1) 和残渣态 (F4) 存在,二者占全量的质量分数超过 60%。添加钝化剂后,污染土壤中酸可提取态和可还原态 (F2) Cd 含量下降,而可氧化态 (F3) 和残渣态 Cd 含量升高;其中以酸可提取态和残渣态变化最为明显,前者显著降低,最大降幅为 15.6%,而后者明显升高,最大增幅为 13.1%。不同钝化处理中,杂化材料与磷酸盐复配处理对土壤 Cd 形态分配的影响最显著。

污染土壤中的 Pb 主要以可还原态和残渣态形态存在,二者占全量的质量分数超过 70%。添加钝化剂后,土壤中酸可提取态 Pb 含量显著降低,最大降幅可达 5.4%,而残渣态 Pb 含量则显著升高,最大增幅为 9.7%。添加磷酸盐的处理 (P) 使可还原态

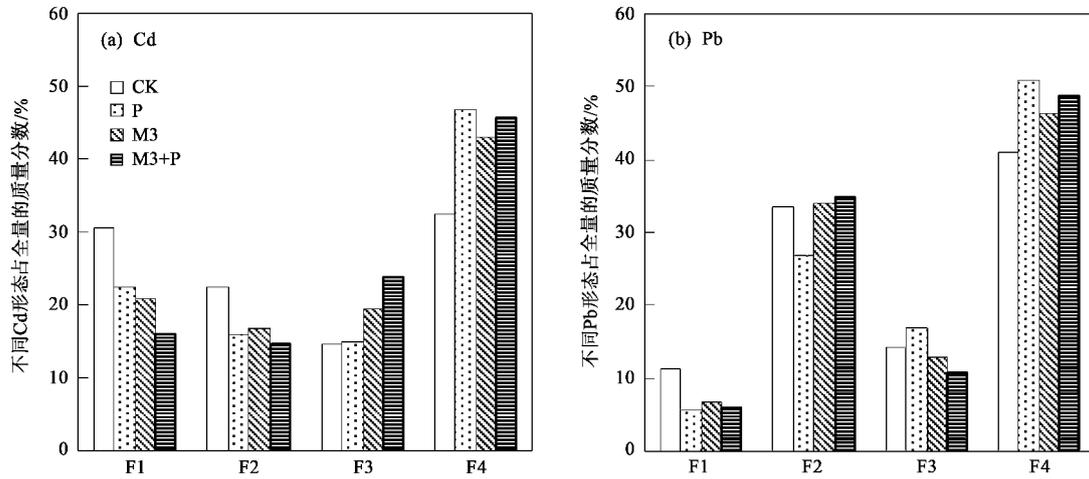


图3 不同杂化材料处理对土壤重金属形态转化的影响

Fig. 3 Effects of different hybrid material treatments on transformation of heavy metals speciation

Pb 含量明显下降,可氧化态 Pb 含量略有升高;而添加杂化材料的处理 M3 和 M3 + P 则使可氧化态 Pb 含量有所下降,可还原态 Pb 含量略有升高.

在原位钝化修复过程中,钝化剂主要通过和重金属发生吸附、络合以及沉淀等物理化学反应,改变其在土壤中的化学形态和赋存状态,从而降低重金属的活性,以达到修复污染土壤的目的^[19]. 在本研究中,添加杂化材料后,污染土壤中 Cd、Pb 活性最高的酸可提取态含量显著降低,而活性最低的残渣态含量显著升高. 这表明杂化材料可能通过与 Cd、Pb 发生某种反应,促进其由活性高的形态向活性低的形态转化,从而显著降低 Cd、Pb 的生物有效性和可迁移性,进而达到钝化修复的目的. 考虑到杂化材料中含有对重金属元素有较强键合固定能力的硫

基,它可能通过化学吸附反应来钝化土壤中活性较高的 Cd、Pb 组分.

2.4.2 杂化材料对 Cd、Pb 的吸附作用

为了解杂化材料对 Cd、Pb 的实际吸附能力,采用吸附平衡实验研究了杂化材料吸附 Cd、Pb 的热力学过程. 图 4 给出了杂化材料吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的等温线. 按照 Giles 等^[20] 提出的分类标准,杂化材料的吸附等温线属于典型的“H”型等温线,这表明杂化材料与溶液中的镉铅离子发生了较强的化学吸附反应.

杂化材料吸附等温线的拟合结果和有关参数见表 2. 拟合分析表明, Freundlich 方程的拟合效果优于 Langmuir 方程,能够较好地定量描述杂化材料对 Cd 和 Pb 的吸附等温线. 另外,通过吸附平衡实验可

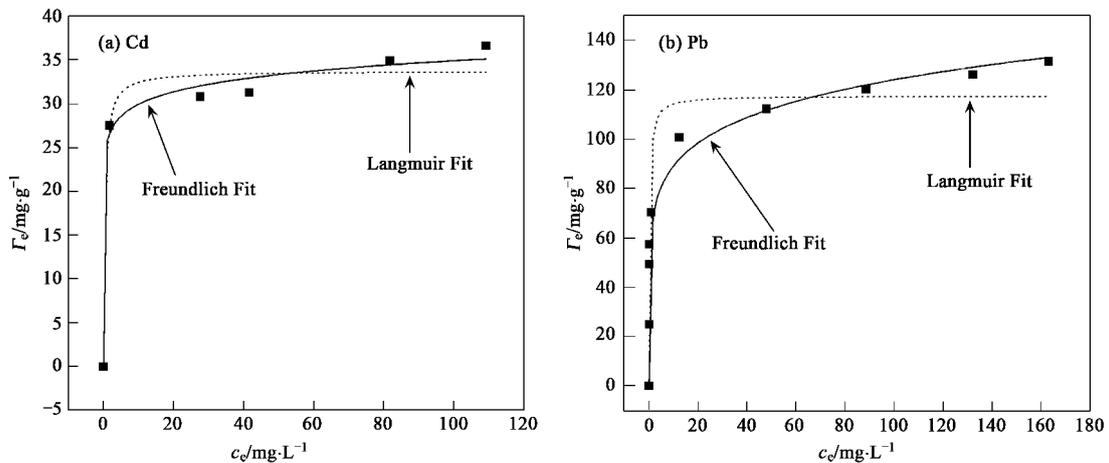


图4 杂化材料对镉和铅的吸附等温线

Fig. 4 Cd and Pb sorption isotherms of hybrid material

以得出杂化材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 39 mg/g 和 130 mg/g. 已有的研究表明^[21-23], 黏土矿物, 包括海泡石、膨润土、坡缕石等, 对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 8.45 ~ 13.62 mg/g, 对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 32.06 ~ 35.28 mg/g, 而磷矿石对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 27.35 mg/g. 由此可见, 与这些传统的钝化剂相比, 新型杂化材料对 Cd、Pb 吸附固定能力较强, 这就为其钝化修复土壤重金属污染提供了良好的理论基础.

由表 2 可知, 杂化材料吸附 Pb^{2+} 的 K_F 和 n 值均高于 Cd^{2+} , 另外, 杂化材料对 Pb^{2+} 的最大吸附量

表 2 杂化材料吸附铅和镉的等温线拟合参数

Table 2 Parameter of isotherm fits of Pb and Cd sorption by hybrid material

离子	拟合方程类型	$\Gamma_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_L 或 K_F/mg^{-1}	n	R^2
Pb^{2+}	Langmuir ¹⁾	117.51 ± 5.16	3.51 ± 0.88	—	0.943 9
	Freundlich ²⁾	—	63.99 ± 3.92	0.14 ± 0.01	0.967 4
Cd^{2+}	Langmuir	33.72 ± 1.23	2.49 ± 1.25	—	0.970 5
	Freundlich	—	25.65 ± 1.43	0.067 ± 0.014	0.989 6

1) Langmuir 方程: $\Gamma_e = \Gamma_m K_L c_e / (1 + K_L c_e)$, Γ_m 为最大吸附量, K_L 为 Langmuir 常数, Γ_e 为平衡吸附量, c_e 为平衡后溶液浓度; 2) Freundlich 方程: $\Gamma_e = K_F c_e^n$, K_F 和 n 皆为 Freundlich 方程的常数

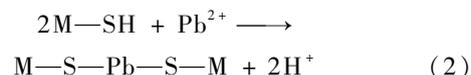
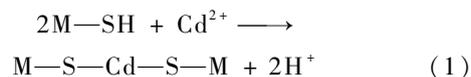
2.4.3 杂化材料吸附 Cd、Pb 的分子机制

XPS 是利用软 X 射线激发样品的电子能量谱, 主要用于分析样品表面元素及其价态^[24]. 为了阐明杂化材料吸附固定镉铅的分子机制, 采用 XPS 分析技术对杂化材料吸附镉铅后的表面化学特征进行了表征.

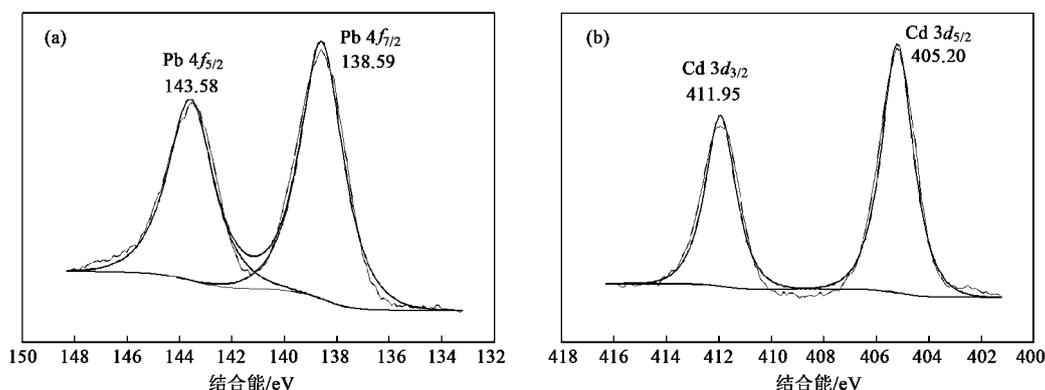
图 5 所显示的 XPS 图谱中并未出现 N 元素的信号, 这表明杂化材料没有吸附类似 PbNO_3^+ 形态的重金属离子. 由图 5 可知, 吸附重金属后的杂化材料样品中 Cd $3d_{5/2}$ 和 Pb $4f_{7/2}$ 结合能分别为 405.20 eV 和 138.59 eV, 分别与已有文献中发现的金属离子与巯基形成的双齿配位体^[25]以及 PbS 微团簇^[26]的

也比 Cd^{2+} 大, 这表明杂化材料对 Pb^{2+} 的吸附固定能力比 Cd^{2+} 强, 然而在盆栽实验中杂化材料钝化 Cd 的效果要优于 Pb, 造成这一差异的原因可能与 2 个实验的介质不同有关. 吸附实验中水溶液的理化环境和盆栽实验中的土壤有很大差异, 重金属在土壤中固液(土粒-溶液)界面以及固固界面(土粒-材料)的迁移过程, 与其在水溶液中固液(溶液-材料)界面的迁移过程差别较大; 另外, 在土壤中, 诸如共存离子、微生物等因素都会影响钝化材料对重金属的修复效果. 因此, 同种钝化剂在不同的介质中(土壤和水溶液)可能会得出不同的钝化修复效果.

结合能相近, 这表明杂化材料吸附 Cd、Pb 的主要微观机制为: 单个重金属离子与杂化材料表面的 2 个巯基发生配位反应形成双齿配体, 具体反应式如下所示:



式中, M—SH 代表杂化材料表面的活性吸附位, 而 M—S—Cd—S—M 和 M—S—Pb—S—M 则代表已结合镉、铅离子的表面吸附位. 上述吸附过程属于专性化学吸附反应.



图中细线代表实测数据, 粗线为拟合曲线

图 5 杂化材料吸附铅和镉后的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of hybrid material after Pb and Cd sorption

3 结论

(1)在镉铅复合污染土壤中单独投加杂化材料对油菜生长没有明显的促进作用,而杂化材料与磷酸盐复配使用则能显著提高油菜地上部和根部生物量,最大分别比对照增加 75.53% 和 151.22%。

(2)杂化材料不同处理均可显著降低油菜体内 Cd、Pb 含量,最大可使油菜地上部 Cd、Pb 含量分别降低 66.79% 和 48.62%;杂化材料对油菜 Cd 吸收的降低效果要比 Pb 显著;杂化材料与磷酸盐复配处理抑制油菜吸收 Cd、Pb 的效果优于杂化材料单一处理。

(3)杂化材料不同处理均可显著降低土壤 TCLP 提取态 Cd、Pb 含量,从而有效抑制 Cd、Pb 在土壤中的迁移,其中杂化材料与磷酸盐复配处理降低 TCLP 提取态 Cd、Pb 含量的效果显著优于杂化材料单一处理。

(4)杂化材料通过其表面的巯基与 Cd、Pb 离子发生配位反应形成双齿配体,来吸附固定土壤中的 Cd、Pb 活性组分,促进土壤中的 Cd、Pb 由活性高的酸可提取态向活性低的残渣态转化,从而有效降低 Cd、Pb 在土壤中的生物有效性和可迁移性,进而达到钝化修复 Cd、Pb 复合污染土壤的目的。

参考文献:

- [1] Hamon R E, McLaughlin M J, Cozen G. Mechanisms of attenuation of metal availability in *in situ* remediation treatments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(18): 3991-3996.
- [2] 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.
- [3] Garau G, Castaldi P, Santona L, *et al.* Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, cultural heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil [J]. *Geoderma*, 2007, **142**(1-2): 47-57.
- [4] Mench M, Vangronsveld J, Clijsters H, *et al.* *In situ* metal immobilization and phytostabilization of contaminated soils [A]. In: Terry N, Banuelos G. *Phytoremediation of Contaminated Soils and Water* [M]. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, CRC Press, 2000. 323-358.
- [5] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 应用介孔分子筛材料(MCM-41)对土壤重金属污染的改良 [J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**(2): 331-335.
- [6] 邓文靖, 周立祥, 占新华. 植物多酚物质原位钝化污染土壤重金属的研究 II. 对土壤 Cu 环境行为和生物活性的影响动态 [J]. *环境科学学报*, 2003, **23**(5): 608-613.
- [7] Liu R Q, Zhao D Y. *In situ* immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(10): 1867-1876.
- [8] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究 [J]. *中国环境科学*, 2009, **29**(4): 431-436.
- [9] 邹晓锦, 仇荣亮, 黄穗虹, 等. 广东大宝山复合污染土壤的改良及植物复垦 [J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(9): 775-780.
- [10] 徐明岗, 张青, 曾希柏. 改良剂对黄泥土镉锌复合污染修复效应与机理研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(6): 1361-1366.
- [11] Ruttens A, Mench M, Colpaert J V, *et al.* Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil I. Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(2): 524-532.
- [12] 徐应明, 梁学峰, 王林, 等. 一种用共缩聚法制备土壤重金属原位钝化修复材料的方法 [P]. CN 200910070692. 6, 2009-10-07.
- [13] Wang L, Zhou Q X, Ding L L, *et al.* Effect of cadmium toxicity on nitrogen metabolism in leaves of *Solanum nigrum* L. as a newly found cadmium hyperaccumulator [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 818-825.
- [14] 孙叶芳, 谢正苗. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 152-157.
- [15] Mossop K F, Davidson C M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **478**(1): 111-118.
- [16] Sun Y F, Xie Z M, Li J, *et al.* Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, **28**(1-2): 73-78.
- [17] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Ransom M D. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(21): 4614-4619.
- [18] 陈杰华, 王玉军, 王汉卫, 等. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(4): 645-648.
- [19] 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.
- [20] Giles C, MacEwan T, Nakhwa S, *et al.* *Studies in adsorption*. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1960, **3**: 3973-3993.
- [21] Hu Z Q, Yang X H, Zhang Y C. Clay minerals as a feasible additive to stabilize cadmium in contaminated soils [J]. *Key Engineering Materials*, 2007, **336-338**: 1906-1909.
- [22] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb²⁺ Cd²⁺ Cu²⁺ 吸附机制研究 [J]. *农业环境科学学报*

- 报, 2009, **28**(10): 2057-2063.
- [23] Cao X D, Ma L Q, Rhue D R, *et al.* Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **131**(3): 435-444.
- [24] 黄惠忠. 表面化学分析[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007. 90-97.
- [25] 周延秀, 朱果逸. 巯基活性炭富集及对重金属离子的吸附特性 [J]. *应用化学*, 1993, **10**(2): 42-46.
- [26] Gurin V S, Kasparov K N, Tyavlovskaya E A. Formation and XPS characterization of small lead sulfide clusters [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, **139**(1): 1-5.