



文章栏目: 土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201904051

中图分类号 X53

文献标识码 A

王燕诗, 李小峰, 王征, 等. 胡敏素-赤铁矿复合物对外源添加镉污染富硒土壤的钝化[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 480-489.

WANG Yanshi, LI Xiaofeng, WANG Zheng, et al. Passivation effect of humin-hematite complexes on exogenous cadmium-contaminated selenium-enriched soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 480-489.

胡敏素-赤铁矿复合物对外源添加镉污染富硒土壤的钝化

王燕诗, 李小峰, 王征, 仝壮, 范春蕾, 罗盛旭*

海南大学理学院, 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海口 570228

第一作者: 王燕诗(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 土壤重金属污染与修复。E-mail: 1411134542@qq.com

*通信作者: 罗盛旭(1964—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境化学等。E-mail: shxluo525@126.com

摘要 以本地富硒土壤提取的胡敏素(humin, HM)、制备的赤铁矿(hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和胡敏素-赤铁矿复合物(HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)作为钝化剂,对富硒土壤中的镉(Cd)进行钝化研究。结果表明,有效态Cd浓度与pH呈显著负相关($r=-0.729$)($0.01 < P < 0.05$)。与空白对照组(CK)处理对比,添加3种不同水平用量的HM(H1~H3)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (F1~F3)和HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [(F-H)1~(F-H)3]处理并培养60 d后,土壤中有效Cd浓度分别降低14.21%~22.96%、21.25%~37.55%和13.45%~27.75%;可交换态Cd的浓度分别降低17.77%~23.34%、33.93%~45.39%和18.56%~22.07%。比较不同钝化剂的钝化效果,发现单独钝化剂中最佳处理组为F2(20 d),有效态Cd浓度的降低幅度最大(37.55%),但施加量也最大,易导致土壤碱性化;HM钝化剂在5 d达到最佳效果(H2);HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中最佳处理组为(F-H)3(60 d),有效态Cd浓度的降低量与钝化剂用量、钝化时间都呈极显著正相关($r=0.631, 0.428$)($P < 0.01$),说明其钝化效果与钝化剂用量、钝化时间呈现较好的线性增长关系,施用率低且效果明显。因此,HM适用于短期修复,而HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 适用于长期修复。HM与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合应用为充分利用土壤腐殖质和控制重金属流动性提供了新途径。

关键词 富硒土壤; 镉; 胡敏素-赤铁矿复合物; 钝化; 形态分布

当今,随着经济的快速增长,人类开发矿产资源的力度不断加大,由此引发的废物、废水和废气的积累对环境造成了很大的破坏^[1-2]。同时在土壤耕作的过程中,化肥、农药和助剂的不合理使用也会导致土壤环境日益恶化,尤其是重金属污染土壤的现象日趋严重,这已成为备受人们关注的热点环境问题^[3]。作为典型重金属污染物之一的镉(cadmium, Cd),由于其具有强生物毒性和流动性,并可通过土壤-植物系统转移富集,从而通过食物链对人类健康造成威胁。另外,Cd等重金属难于通过微生物降解或者化学分解而减少危害,其往往会长期存在于受污染的土壤中^[4-5]。因此,Cd污染土壤已成为人类和环境健康安全的大隐患。海南省现有的富硒土壤(Se含量 $\geq 0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)占全岛总面积的28%以上,说明其在利用富硒土壤资源开发热带富硒农产品方面具有明显的区域优势。但富硒土壤具有伴生Cd等重金属的效应,因此,海南在利用富硒土壤资源的过程中,应正视Cd等重金属污染的潜在风险,这对促进富硒土壤资源的科学利用具有重要的现实意义。

收稿日期: 2019-04-08; 录用日期: 2019-06-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21767008); 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室开放基金项目(AM2017-11)

针对重金属污染土壤的几种修复技术, 如物理修复技术、化学修复技术、生物修复技术和植物修复技术等^[6], 已经被开发且广泛应用。目前, 原位钝化技术^[7-8]因具有环境安全性、简便高效性和低成本等优点, 能减轻生物毒性并降低污染土壤中重金属的生物有效性和利用度, 常被用来修复重金属污染土壤。其钝化修复原理是通过添加钝化剂到重金属污染土壤中, 促进钝化剂与重金属之间发生吸附、络合、离子交换和氧化还原等一系列作用和反应, 从而改变重金属在土壤中的赋存形态, 降低其活性, 最终实现对重金属污染土壤的修复作用。在众多的钝化修复剂中, 磷酸盐、黏土矿物、碱性物质和有机物质等为人们常用^[9]。在控制污染土壤中重金属的迁移与转化方面, 土壤有机质被认为是最重要的决定因素^[10], 其中, 腐殖质是土壤有机质的主要组成部分。腐殖质依据其在酸、碱溶液中溶解度的不同可分为富里酸 (fulvic acids, FA)、胡敏酸 (humic acids, HA) 和胡敏素 (humic, HM)^[11]。关于腐殖质对环境重金属影响的研究大多集中于探讨 HA/FA 和重金属之间的相互作用方面, 有关 HM 对重金属的环境意义的研究相对较少^[12-14]。对于占腐殖质绝大部分的 HM, 含有大量—COOH、—OH 等活性基团, 分子质量大且理化性质稳定, 可与土壤中重金属发生吸附络合作用^[15], 从而对土壤中重金属的行为产生关键影响。赤铁矿 (hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 具有一定的吸附性和磁性^[16], STAHL 等^[17]报道, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 通过交换性和非交换性吸附 2 种模型, 吸附土壤中 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属, 具有防止重金属继续转移扩散的作用。PALLO^[18]提出, HM 可与土壤中的铁矿物发生相互作用, 带负电的 HM 会依附在带正电的矿物表面膜上, 从而形成胡敏素-赤铁矿复合物 (HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 且 HM 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结合的程度很大部分取决于它们的分子质量、分子结构和所含有的官能团。

在前人研究^[16, 19-20]的基础上, 本研究从富硒土壤中提取 HM, 并将 HM 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行混合, 比较了复合物 (HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、单体 (HM)、单体 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 3 种物质作为富硒土壤中外源 Cd 污染的钝化剂的应用效果, 从对土壤 pH(氢潜力)、有效态 Cd 浓度、Cd 形态分布的影响着手进行了分析, 可为富硒土壤中重金属污染的修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

富硒土壤于 2018-06-24 采自海南省海口市遵谭镇、新坡镇一带地区的菜地 (按采样顺序进行编号, 1#: N19°50'18"E110°16'28"; 2#: N19°50'17"E110°16'30"; 3#: N19°49'58"E110°16'40"; 4#: N19°49'48"E110°16'36"; 5#: N19°49'42"E110°16'33"; 6#: N19°49'5"E110°16'57"), 按 S 型随机布 5 点采集土壤并将其混匀。土壤样品经自然风干、四分法缩分、研磨处理后过 20 目筛, 装袋密闭保存备用。

根据《土壤农业化学分析》记载的方法^[21]测定土壤的基本性质, 包括 pH、土壤有机质、CEC(阳离子交换容量)、全氮和全磷。供试富硒土样经 HF-HClO₄-HNO₃ 混合酸在高压密封消解后, 使用电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS)(NexIOTM300X, 美国) 测定土样中总 Cd 和总 Se 的浓度。基本性质见表 1。供试土样的总 Se 含量为 0.466 mg·kg⁻¹, 符合富硒土壤的标准值 (总 Se ≥ 0.4 mg·kg⁻¹)^[22], pH 偏低, 印证了土壤为富硒区酸性土壤。该富硒土壤的总 Cd 含量低于土壤环境质量规定的二级标准 (GB 15618-1995)(Cd ≤ 0.4 mg·kg⁻¹)。

1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备。按照 MULVANEY 等^[23]提出的水热法, 量取 1 mol·L⁻¹ 的 FeCl₃ 溶液 50 mL, 逐滴慢慢加入到先前已煮沸的 450 mL 超纯水

表 1 富硒土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of selenium-enriched soil

pH (H ₂ O)	有机质/(g·kg ⁻¹)	全磷/(mg·kg ⁻¹)	全氮/(mg·kg ⁻¹)
5.77	17.75	1 000	1 400
CEC/(cmol·kg ⁻¹)	速效钾/(mg·kg ⁻¹)	总Se/(mg·kg ⁻¹)	总Cd/(mg·kg ⁻¹)
34.8	179	0.466	0.05

中,在滴加的过程中,观察溶液的颜色变化,当溶液由金黄色变为深红色时,加入最后一滴。待溶液加热 5 min 后,停止加热,将其静置冷却至室温之后装入透析袋中,在 HClO_4 溶液 ($\text{pH}=3.5$) 中透析约 48 h。溶液以 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的高速离心 15 min,弃去上清液,沉淀物用超纯水清洗多次后,冷冻干燥,然后将样品研磨过 60 目筛,装袋保存备用。

2) HM 的制备。以富硒土壤样品提取制备 HM,称取一定量的富硒土壤于 100 mL 的离心管中,然后加入 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液(土液质量比为 1:10),振荡 6 h 后,以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心 20 min,弃去分离出来的富里酸和胡敏酸上清液。以上步骤重复操作多次,待分离的上清液颜色变为淡黄色即可。接着用超纯水反复清洗固体至其 pH 为 7.0 左右,最后通过冷冻干燥获得胡敏素。

3) $\text{HM}\cdot\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备。利用湿法包覆,将 HM 按一定的比例吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上,获得 $\text{HM}\cdot\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。具体步骤为,称量 1 g HM 置于烧杯中,加入适量的 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液,然后使用质量分数为 5% HCl 或 NaOH 溶液调节溶液 pH 至中性。接着往里加入 2.0 g $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和适量去离子水,控制总固液比为 1:20,然后用磁力搅拌器搅拌 24 h。最后将混合物以 $7\,800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心 10 min,收集沉淀物并洗涤多次后,进行冷冻干燥,即获得 $\text{HM}\cdot\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

1.2 实验方法

准确称取富硒土壤 50 g,置于小塑料盆中,添加浓度水平为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液,使其与土壤混匀,保持稳定平衡 30 d。然后,添加不同剂量的 HM(施用率分别为土壤重量的 0.5%、1% 和 2%,其编号为 H1、H2 和 H3)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (施用率分别为土壤重量的 6%、12% 和 18%,其编号为 F1、F2 和 F3) 或 $\text{HM}\cdot\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合物(添加水平分别为 1、1.5 和 $2.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,编号为 (F-H)1、(F-H)2 和 (F-H)3),进行钝化实验,同时设置无任何添加的土壤样品 50 g 作为对照组(表示为 CK)。每种钝化处理做 3 份平行样。将 30 个小塑料盆处理土壤置于 $(25\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温室中,培养 60 d,通过每日称重来补充去离子水,使土壤含水率达到田间持水量的 70%。分别在培养时间为 0、5、10、20 和 60 d 采集适量土壤,冷冻干燥 48 h。然后,将冷冻干燥后的土壤样品研磨,过 80 目尼龙筛,进行后续的分析。

使用扫描电子显微镜 SEM(S-3000N 型扫描电子显微镜,日本日立),观察所制备钝化剂的表面形貌特征;使用全自动比表面积与孔隙度分析仪(ASAP2020M+c,美国麦克仪器公司)测定钝化剂的比表面积和孔径大小。在土水比为 1:5 的情况下,使用 pH 酸度计(PHS-3E 型,上海仪电科学仪器股份有限公司)测定土壤的 pH 。使用由 $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二乙烯三胺五乙酸溶液(diethylenetriaminepentaacetic acid, DTPA)、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三乙醇胺溶液(triethanolamine, TEA) 和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液制得的 DTPA 提取液,提取不同培养时间的钝化处理土壤中的有效态 Cd 含量^[24]。按照 TESSIER 等^[25]提出的连续提取法,分离并测定各种不同化学形态的 Cd。土壤溶液中 Cd 浓度均使用火焰原子吸收分光光度计(TAS-990 AFG 型,北京普析通用仪器有限责任公司)测定。

使用 Excel 2010 分析和绘制数据,并表示为平均值 \pm 标准偏差(SD; $n=3$)。使用 Origin 8.0 作图并进行数据模型拟合。使用 SPSS 22.0 进行单因素方差分析,以进行统计学分析,当发现处理数据之间存在显著差异时($P<0.05$),通过 Duncan 测试进行多次比较。

2 结果与讨论

2.1 钝化剂的 SEM 图分析

图 1 为 HM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 $\text{HM}\cdot\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图。可以看出, HM 表面存在丝状纤维并均匀分布,呈大块颗粒,表面具有明显的中孔和少量大孔; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 呈颗粒状,表面有许多颗粒,非常致密,表面具有更明显的中孔; $\text{HM}\cdot\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 呈球形,表面存在一些中孔和一些未发育的孔结构,有利于比表面积增大。

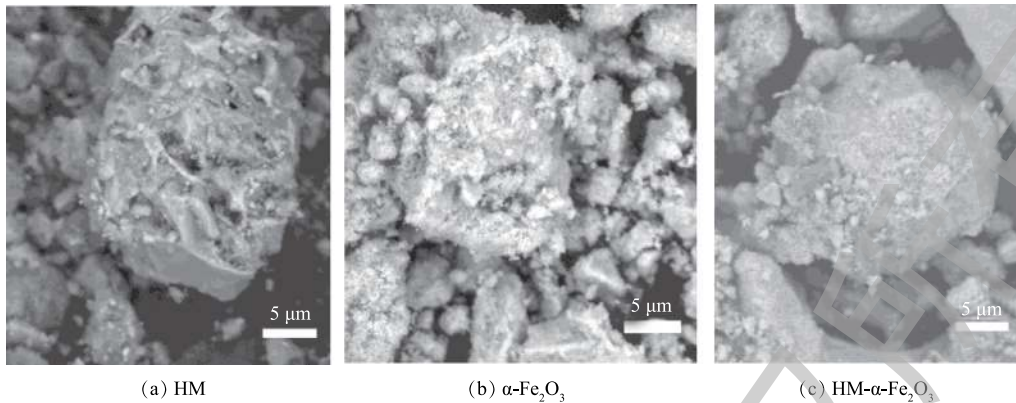


图 1 HM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的扫描电子显微镜图像

Fig. 1 Scanning electron microscope (SEM) images of HM, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

2.2 钝化剂的 N_2 吸附-脱附分析

图 2 为 HM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布情况。如图 2 所示，HM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 N_2 吸附-脱附等温线可归类为 IV 型，其孔径分布都集中在 2~50 nm (图 2(b))，证明了介孔结构的存在。此外，基于 Brunauer-Emmette-Teller 模型进行分析得到了如下结果：HM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的比表面积分别为 58.84、68.08 和 83.35 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，其对应的平均孔径分别为 12.74、10.24 和 12.04 nm。与 HM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 钝化剂相比，复合钝化剂 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的比表面积有所增加，这有利于其对土壤中重金属污染物的吸附。

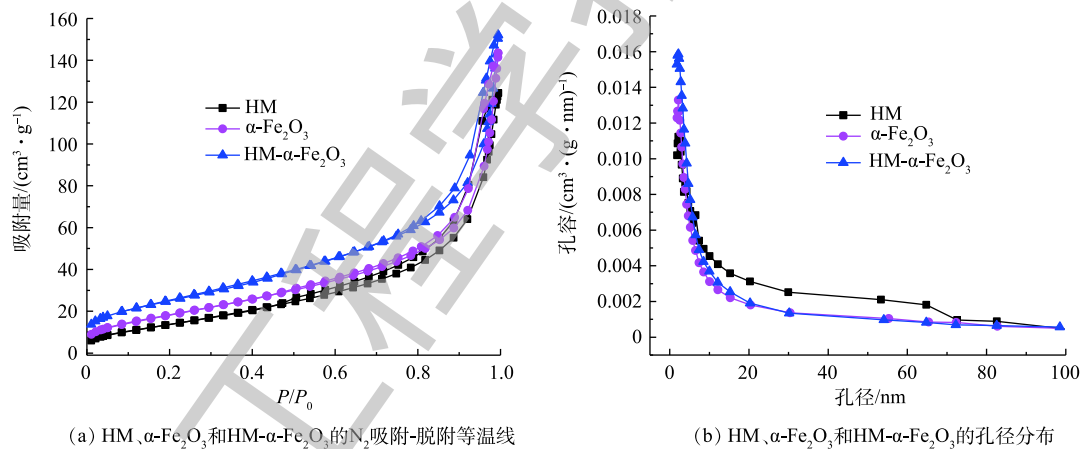


图 2 HM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore-size distributions of HM, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

2.3 钝化剂对土壤 pH 的影响

与 CK 组对比，添加 3 个水平用量的钝化剂 (HM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)，土壤 pH 的变化见表 2。可以看出，HM 或 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处理组的土壤 pH 均明显高于 CK 组，其中， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处理组的土壤 pH 升高较显著，且在 10 d 时的改变较大。而 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处理组与 CK 组相差不大，基本一致。与 CK 组相比，培养 60 d 时，F1~F3 处理组的土壤 pH 上升了 1.09~2.00；H1~H3 处理组的土壤 pH 上升了 0.09~0.43；(F-H)1~(F-H)3 处理组的土壤 pH 上升了 0.05~0.09。添加了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 钝化剂的土壤，pH 上升较为明显，且随着培养期的延长而增加，其中 F2、F3 处理组的土壤均呈现弱碱性。这是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的碱性特征， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含有两性铁羟基 ($\equiv\text{Fe}-\text{OH}$) 和铁原子等表面基团，其等电点通常在 $\text{pH}=7\sim 9$ ^[26]。因此，施用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为土壤重金属的钝化剂有使土壤碱性化的风险。

表2 不同处理组对富硒土壤 pH 的影响
Table 2 Effects of different treatments on selenium-enriched soil pH

样品编号	土壤pH				
	0 d	5 d	10 d	20 d	60 d
CK	5.84±0.00fg	5.93±0.02e	5.87±0.03f	5.93±0.01fg	5.88±0.01f
H1	5.94±0.00e	5.95±0.00e	5.83±0.01f	5.93±0.01fg	5.97±0.00f
H2	5.98±0.05e	5.96±0.01e	5.96±0.00e	6.07±0.02e	6.11±0.01e
H3	6.11±0.00d	6.09±0.02d	6.21±0.01d	6.24±0.02d	6.31±0.00d
F1	6.60±0.01c	6.70±0.05c	6.77±0.04c	6.86±0.03c	6.97±0.08c
F2	7.36±0.10b	7.31±0.04b	7.56±0.11b	7.58±0.07b	7.60±0.10b
F3	7.61±0.02a	7.60±0.00a	7.84±0.02a	7.88±0.09a	7.88±0.04a
(F-H)1	5.85±0.01fg	5.98±0.06e	5.81±0.01f	5.97±0.03f	5.93±0.00f
(F-H)2	5.90±0.01ef	5.81±0.03f	5.83±0.00f	5.86±0.01g	5.97±0.00f
(F-H)3	5.81±0.01g	5.77±0.00f	5.82±0.00f	5.89±0.01fg	5.96±0.02f

注: 根据Duncan检验, 相同的字母表示各种处理组在 $P=0.05(n=3)$ 时没有显著差异。

2.4 土壤中有效态 Cd 浓度的变化规律

空白组与不同钝化处理组土壤 DTPA 提取的有效态 Cd 含量的变化结果见图 3。可以看出, CK 组土壤中的有效态 Cd 含量在培养时间 5 d 时有所降低, 之后基本维持较稳定的含量状态 ($6.92 \pm 0.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。不同钝化处理组土壤随着施用量和培养时间的增加, 土壤中有效态 Cd 浓度均出现了不同程度的降低。在钝化处理的 60 d 范围内, 以 HM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分别作为钝化剂, 分别添加 3 个水平的用量, 使土壤有效态 Cd 含量的降低率 (相对于 CK 处理) 分别从 7.85%~11.79%、1.64%~4.69% 和 4.30%~20.85% 增加至 14.21%~22.96%、21.25%~37.55% 和 13.45%~27.75%。

各种钝化剂施用效果呈现不同的规律。HM 处理组土壤中有有效态 Cd 含量的减少率在 5 d 时达到最大, 之后有效态 Cd 含量有所回升并呈现基本稳定的波动状态, 各用量中以 H2 钝化效果较好。HM 的钝化作用, 与其具有一定的比表面积且含有能够与 Cd^{2+} 发生络合作用的 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等活性基团有关。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处理组土壤中有有效态 Cd 含量, 在整个培养期内逐渐降低且幅度最大, 在 60 d 时, 施加率为 12%(F2) 组土壤显示出最优的钝化效果。此时土壤呈弱碱性, 其表面负电荷有所增加, 并伴随着表面吸附点的增加, 产生 $\text{Cd}[\text{Cd}(\text{OH})^+]$ 的羟基态, 这种状态与土壤吸附点的亲和力比, 金属离子的自由态更强^[27], 从而使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 产生较强的钝化效果。HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处理组土壤中有有效态 Cd 含量在整个培养期内, 呈现逐渐降低的趋势 (除 5 d 外), 且以 (F-H)3 钝化效果最佳。通过相关性分析结果可得, 有效态 Cd 浓度的降低量与钝化剂用量、钝化时间都呈极显著正相关 ($r=0.631, 0.428$) ($P<0.01$)。表明复合型钝化剂 HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的吸附和活性点的作用可能分布较均匀, 且作用周期较长, 从而使其钝化效果与用量、时间呈现出较好的线性增长关系, 考虑到其施

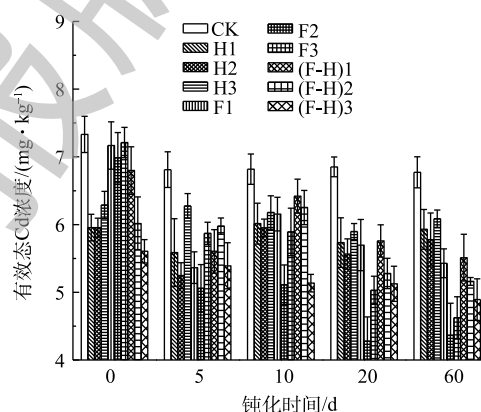


图3 不同处理组 DTPA 提取的有效态 Cd 含量的动态变化

Fig. 3 Dynamic changes in the DTPA-extraction available Cd from different treatment groups

用率较低, 该钝化剂具有较好的应用潜力, 可通过提高施用率来挖掘潜力, 并适宜于修复周期较长的需要。

土壤 pH 对有效态 Cd 的含量有重要影响。研究^[28]表明, 当土壤 pH 升高时, 可以促进大部分重金属进行表面络合作用, 使其固定。pH 与有效态 Cd 浓度呈显著负相关 ($r=-0.729$) ($0.01 < P < 0.05$)。这一发现与 JAFARNEJADI 等^[29]的研究结果一致。

2.5 重金属 Cd 的形态分布与转化规律

土壤中重金属的各种形态随着土壤环境因素的变化而变化, 而这种变化往往处于动态平衡状态。图 4 为应用 3 种钝化剂后, 土壤中 Cd 的各种形态含量随时间的变化情况。由图 4 可见, 与 CK 组相比, 添加钝化剂后, 可交换态 Cd 的含量均有所降低, 其中在 10 d 内变化较大 (主要为降低), 随后趋于稳定, 其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处理组土壤中可交换态 Cd 的含量水平最低 (当然其施用率也较高)。碳酸盐结合态 Cd 的含量, 以 CK 组最低, H3 组最高, 钝化后均有所升高, 其中在 5 d 时升高最明显, 随后有所下降 (10~20 d)。铁锰氧化物结合态 Cd 的含量, 以 CK 组最低, 以 F1~F3 组最高, 钝化后, 其变化特征为, 前 20 d 逐渐上升, 20 d 后快速降低, 其中以 60 d 时最低, 甚至接近 CK 组的水平。这可能由于发生了铁锰氧化物的还原溶解, 将 Fe 和 Mn 固定为硫化物化合物^[30]。有机物结合态 Cd 的含量, 以 CK 组最低, 以 F1~F3 组最高, 钝化后最初升高较为明显, 随后趋于平稳。残留态 Cd 的含量, 以 CK 组最低, 以 F3、(F-H)2 和 (F-H)3 组最高, 钝化后最初增加较为显著, 随后明显趋于稳定。根据相关性分析结果, 投加 HM 钝化剂后, 投加量与土壤中可交换态 Cd、碳酸盐结合态 Cd 和残留态 Cd 含量之间的关系分别呈负相关 ($r=-0.136$) ($P > 0.05$)、极显著正相关 ($r=0.753$) ($P < 0.01$) 和显著正相关 ($r=0.558$) ($0.01 < P < 0.05$); 投加 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 钝化剂后, 投加量与土壤中

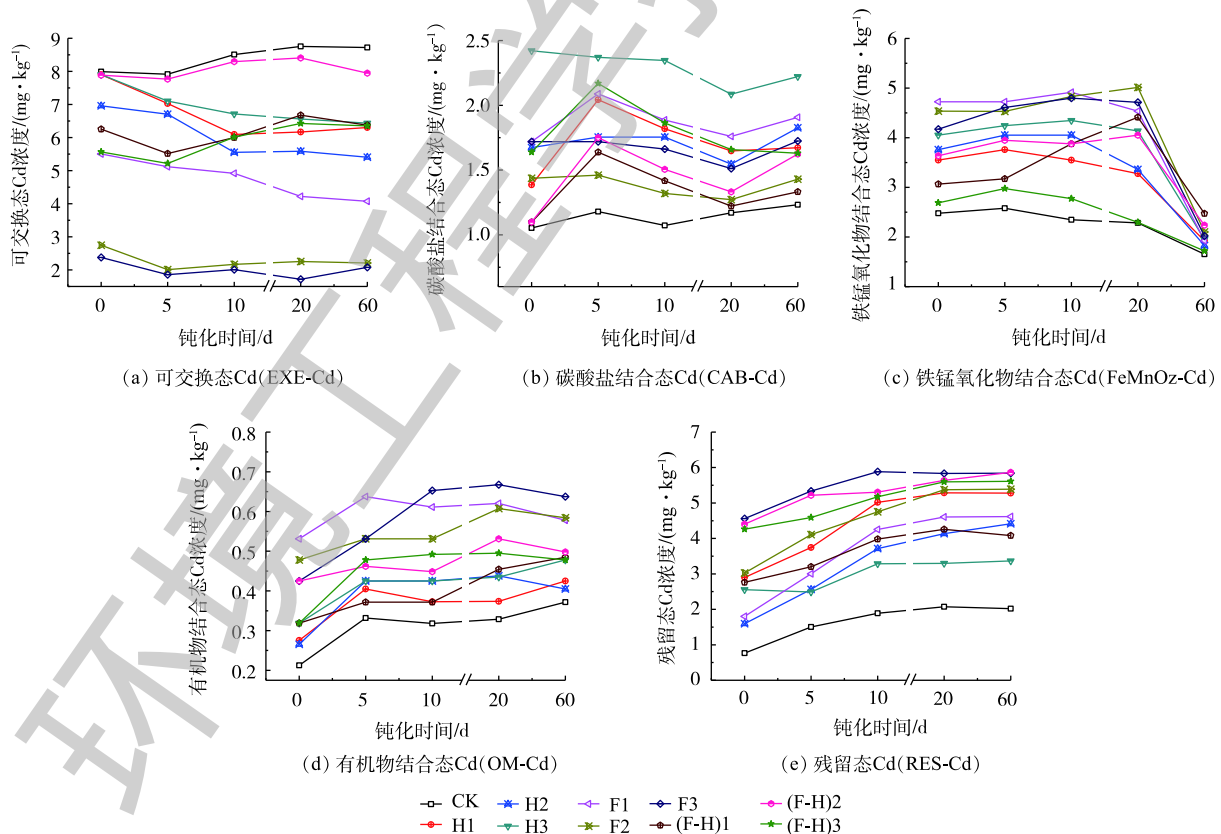


图 4 土壤培养期间不同 Cd 形态的含量变化 ($n=3$)

Fig. 4 Changes of Cd species contents during the soil incubation period ($n=3$)

可交换态 Cd 含量呈极显著负相关 ($r=-0.870$), 而与残留态 Cd 含量之间的关系呈极显著正相关 ($r=0.654$) ($P<0.01$); 投加 HM- α -Fe₂O₃ 复合钝化剂后, 投加量与土壤中可交换态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd 含量呈负相关 ($r=-0.099, -0.485$) ($P>0.05$), 而与碳酸盐结合态 Cd、残留态 Cd 含量之间的关系分别呈极显著正相关 ($r=0.654$) ($P<0.01$) 和显著正相关 ($r=0.632$) ($0.01<P<0.05$)。这些结果表明, 生物可利用的 Cd(可交换态) 主要转化为生物学不可利用状态 Cd(残留态), 从而降低 Cd 的活性。这一发现与 CHEN 等^[31]的研究结果一致。此外, 有研究人员发现, 修复剂的施用也可以增加可交换态 Cd 的浓度^[32], 这可能与外源 Cd 的不同污染水平促进了土壤中的微生物活动有关。

以钝化 60 d 时 Cd 的形态分布 (图 5) 来比较不同钝化处理组与空白组 (CK) Cd 的形态转化特征。CK 组土壤中 Cd 的形态以可交换态为主, 占比为 62.29%, 残留态、铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态的 Cd 占比分别为 14.44%、11.82% 和 8.8%, 而有机物结合态 Cd 占比仅为 2.66%。与 CK 组对比, 钝化处理组在不同的程度上减少了土壤中可交换态 Cd 的比例。具体表现在 HM、 α -Fe₂O₃ 和 HM- α -Fe₂O₃ 处理组中该比例分别降低了 17.77%~23.34%、33.93%~45.39% 和 18.56%~22.07%。此外, 不同钝化剂处理后, 其土壤中 Cd 形态分布的变化规律不同。 α -Fe₂O₃ 的应用对残留态 Cd 的影响较显著, 其占比增加了 22.21%~33.04%, 且比例随钝化剂施加量的增加而增加, 以 F3 的效果为最佳; HM 则对碳酸盐结合态 Cd 的影响较显著, 其占比增加了 10.72%~15.38%; 相比其他 3 种形态, HM- α -Fe₂O₃ 对残留态 Cd 影响也较大, 其比例增加了 13.24%~21.10%。然而, 在所有的处理组中, 有机物结合态 Cd 含量均很低, 仅占总 Cd 含量的较低比例, 但其含量较为稳定。

可交换态 Cd 是潜在生物可利用元素的重要指标, 在对 Cd 污染富硒土壤进行各种修复后, 可交换部分 Cd 均小于 CK 处理组。由于 Cd 的可交换和碳酸盐结合部分具有高生物利用度, 其可以转化为残留态, 以降低 Cd 的迁移率和有效性。HM、 α -Fe₂O₃ 和 HM- α -Fe₂O₃ 固定土壤中 Cd, 分析这可能是 Cd 通过与离子化的羟基基团形成了络合物, 也可能是由于 Cd 与碳酸盐中含量丰富的 CO₃²⁻ 或 PO₄³⁻ 形成沉淀来实现的。

3 结论

1) 添加 HM、 α -Fe₂O₃ 和 HM- α -Fe₂O₃ 可以不同程度地减少外源 Cd 污染富硒土壤中的有效态 Cd 浓度。由于其比表面积较大, 因此, HM- α -Fe₂O₃ 复合钝化剂对土壤中重金属污染物具有较强的吸附性能。其中, 处理组 (F-H)3(60 d) 对土壤有效态 Cd 含量的降低率高达 27.75%, 说明 HM- α -Fe₂O₃ 可用于稳定化修复重金属污染土壤。

2) 有效态 Cd 浓度与土壤 pH 呈显著负相关 ($r=-0.729$) ($0.01<P<0.05$), 随着 pH 的增加, Cd 的流动性和生物利用度有所降低。HM- α -Fe₂O₃ 处理组的 pH 与 CK 组基本一致, 在有效修复外源 Cd 污染富硒土壤的同时, 能够维持土壤 pH 的稳定。

3) 不同钝化剂对土壤中 Cd 不同形态的转化特征存在差异性, 总体来说, 主要是由可交换态 Cd 转化为残留态 Cd。HM- α -Fe₂O₃ 复合处理结合了 HM 和 α -Fe₂O₃ 这 2 种单独处理的优点, 改善了各种 Cd 形态的转化和分布。

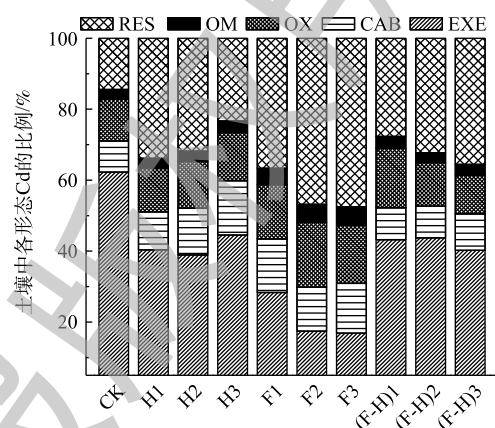


图 5 土壤培养 60 d 时不同形态 Cd 的分布

Fig. 5 Different Cd species distribution at 60 d incubation

4) 从污染土壤的修复效果来看, 复合钝化剂的钝化效果与用量、时间呈现出较好的线性关系, 施用率较低且效果明显。未来可通过提高 HM- α -Fe₂O₃ 施用率来挖潜, 并适宜于修复周期较长的需要。

参考文献

- [1] GARAU G, CASTALDI P, SANTONA L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2007, 142(1/2): 47-57.
- [2] LIU W, YANG Y S, LI P J, et al. Risk assessment of cadmium-contaminated soil on plant DNA damage using RAPD and physiological indices[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 878-883.
- [3] HUANG B, LI Z, HUANG J, et al. Aging effect on the leaching behavior of heavy metals (Cu, Zn, and Cd) in red paddy soil[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(15): 11467-11477.
- [4] ADRIANO D C, WENZEL W W, VANGRONSVELD J, et al. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup[J]. *Geoderma*, 2004, 122(2/3/4): 121-142.
- [5] GUO G, ZHOU Q, 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(1/2/3): 513-528.
- [6] BIAN R, JOSEPH S, CUI L, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272: 121-128.
- [7] XU N, TAN G, WANG H, et al. Effect of biochar additions to soil on nitrogen leaching, microbial biomass and bacterial community structure[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2016, 74: 1-8.
- [8] XU Y, FANG Z, TSANG E P. In situ immobilization of cadmium in soil by stabilized biochar-supported iron phosphate nanoparticles[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(19): 19164-19172.
- [9] HUANG M, ZHU Y, LI Z, et al. Compost as a soil amendment to remediate heavy metal-contaminated agricultural soil: Mechanisms, efficacy, problems, and strategies[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2016, 227(10): 359-377.
- [10] ZHOU T, WU L, LUO Y, et al. Effects of organic matter fraction and compositional changes on distribution of cadmium and zinc in long-term polluted paddy soils[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 232: 1-9.
- [11] ANDRE V Z, COMANS R N J. Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(19): 6755-6761.
- [12] HORI M, SHOZUGAWA K, MATSUO M. Reduction process of Cr(VI) by Fe(II) and humic acid analyzed using high time resolution XAFS analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 140-147.
- [13] JANOS P, VACLAV H, PETRA B, et al. Reduction and immobilization of hexavalent chromium with coal-and humate-based sorbents[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(6): 732-738.

- [14] YAN M, MA J, JI G, et al. Examination of effects of Cu(II) and Cr(III) on Al(III) binding by dissolved organic matter using absorbance spectroscopy[J]. *Water Research*, 2016, 93: 84-90.
- [15] CHEN J H, LIU Q L, HU S R, et al. Adsorption mechanism of Cu(II) ions from aqueous solution by glutaraldehyde crosslinked humic acid-immobilized sodium alginate porous membrane adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(2): 511-519.
- [16] 王文成. 含铁矿物还原特性及强化土壤修复研究 [D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [17] STAHL R S, JAMES B R. Zinc sorption by iron-oxide-coated sand as a function of pH[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55(5): 1287.
- [18] PALLO F. Evolution of organic matter in some soils under shifting cultivation practices in Burkina Faso[M]//MULONGOY K, MERCKX R. *Soil Organic Matter Dynamics and the Sustainability of Tropical Agriculture*. John Wiley and Sons, 1993: 109-120.
- [19] 李丽明, 丁玲, 姚琨, 等. 胡敏素钝化修复重金属Cu(II)、Pb(II)污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 3276-3280.
- [20] 王雅辉. 胡敏素对土壤中Cu、Pb的钝化作用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
- [21] GARDI C. Land use, agronomic management and water quality in a small Northern Italian watershed[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2001, 87(1): 1-12.
- [22] ANDRE H R, OLIVERIRA L C D, IRAMAIA C B, et al. Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 433(1): 77-82.
- [23] MULVANEY P, COOPER R, GRIESER F, et al. Charge trapping in the reductive dissolution of colloidal suspensions of iron(III) oxides[J]. *Langmuir*, 1988, 4(5): 1206-1211.
- [24] LINDSAY E L, NORVELL W A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, 42: 421-428.
- [25] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace elements[J]. *Environmental Technology*, 1979, 51: 844-851.
- [26] CORNELL R M. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Second Edition[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [27] NAIDU R, BOLAN N S, KOOKANA R S, et al. Ionic strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 45(4): 419-429.
- [28] QUEROL X, ANDRES A, NATALIA M, et al. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(2): 171-180.
- [29] JAFARNEJADI A R, SAYYAD G, HOMAEE M, et al. Spatial variability of soil total and DTPA-extractable cadmium caused by long-term application of phosphate fertilizers, crop rotation and soil characteristics[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 173(2): 111-120.

Assessment, 2013, 185(5): 4087-4096.

- [30] CUI L, PAN G, LI L, et al. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 93: 1-8.
- [31] CHEN Z S, LEE G J, LIU J C. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1): 235-242.
- [32] LIU L J, DONG Y H, LIU Y, et al. Effects of various amendments on the fractions of cadmium in a polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(9): 1778-1785.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Passivation effect of humin-hematite complexes on exogenous cadmium-contaminated selenium-enriched soil

WANG Yanshi, LI Xiaofeng, WANG Zheng, TONG Zhuang, FAN Chunlei, LUO Shengxu*

Key Laboratory of Ministry of Education of Advanced Materials of Tropical Island Resources, School of Science, Hainan University, Haikou 570228, China

*Corresponding author, E-mail: shxluo525@126.com

Abstract The cadmium (Cd) in selenium-enriched soil was passivated by using the following passivating agents: humin (HM) extracted from local selenium-enriched soil, prepared hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and humin-hematite complex (HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). The results showed that pH was negatively correlated ($r=-0.729$) with the concentration of available Cd ($0.01 < P < 0.05$). In comparison with control (CK) group, the concentrations of available Cd in the soils subjected to 60 d incubation after additions of HM (H1~H3), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (F1~F3) and HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [(F-H)1~(F-H)3] at three dosages decreased by 14.21%~22.96%, 21.25%~37.55% and 13.45%~27.75%, respectively. And the concentrations of exchangeable Cd decreased by 17.77%~23.34%, 33.93%~45.39% and 18.56%~22.07%, respectively. Through the passivation effect comparison among different repair agents, F2 (20 d) group was the best treatment one in individual repair agents with the maximum reduction ratio of 37.55% for available Cd, but the dosage was also the largest which easily led to soil alkalization. HM achieved the best passivating effect in 5 days (H2). The best treatment group in HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was (F-H)3 (60 d), and the decrease of available Cd concentration of was significantly positively correlated ($r=0.631, 0.428$) with the dosage of passivation agent and passivation time ($P < 0.01$), which indicated that the passivation effect presented a good linear growth relationship with the dosage and time, and low application and marked effect. Therefore, HM was suitable for a short-term repair, while HM- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were the best choice for a long-term repair. The application of HM combined with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as repair agents provided a new way for both making full use of humus and controlling metal mobility.

Keywords selenium-enriched soils; cadmium; humin-hematite complexes; passivation; species distributions