

不同钝化剂对铜污染土壤原位钝化修复<sup>①</sup>

陈 杰, 宋靖珂, 张 晶, 王 鑫, 王学江\*

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:**考察了磷酸二氢钾、碳酸钙、硅酸钠、自制草木灰和自制生物质炭 5 种钝化剂对 Cu 污染土壤的钝化修复效果, 对修复后的土壤进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析; 同时, 对欧共体标准物质局提出的三步提取法(简称 BCR 法)进行了适当的改进, 并运用改进的 BCR 法对 Cu 在土壤中的形态进行分析, 以探讨不同钝化剂的作用机理。结果表明, 5 种钝化剂的投加量分别为 50、100、20、20 和 20 g/kg 时, 对土壤钝化修复效果最佳, 投加钝化剂后, 土壤中可交换态 Cu 含量快速减少、残渣态 Cu 含量快速增加。其中, 自制草木灰由于提高土壤 pH 更易与 Cu 生成沉淀, 对 Cu 的钝化效果最佳, 该钝化剂使有效态 Cu 含量减少 53%, 可交换态 Cu 含量减少 49.2%, 残渣态 Cu 含量增加 4.7 倍, 有效地降低了 Cu 的生物毒性。

**关键词:**铜; 形态分析; 钝化; 重金属; 土壤修复

**中图分类号:** X53

铜(Cu)既是植物生长必需的微量元素, 又是一种重金属污染物, Cu 的毒害作用可使植物根部受到严重的损害, 影响养分的吸收和输送, 而受 Cu 污染的农田会造成农作物减产甚至死亡<sup>[1]</sup>, Cu 污染的生物效应一方面与土壤背景值有关, 另一方面又与其在土壤中的化学形态密切相关<sup>[2-3]</sup>。目前, 针对重金属污染土壤的修复技术主要有生物修复技术、物理修复技术、物理化学修复技术和化学修复技术, 其中化学修复可以实现土壤原位修复、无需高能、易于操作、经济实用等特点, 备受关注。但关于化学修复的研究主要集中在不同类型钝化剂对重金属的吸附行为方面<sup>[4-5]</sup>, 对不同类型钝化剂在实际应用中的投加量的多少、应用效果差异性原因以及针对特定重金属污染治理中土壤钝化剂的选择仍缺乏深入研究。

在现有研究工作的基础上, 选择出针对 Cu 污染土壤钝化效果稳定且有效的钝化剂, 是 Cu 污染土壤

原位修复技术的关键<sup>[6-7]</sup>。因此, 本课题除选用磷酸二氢钾、碳酸钙和硅酸钠 3 种常见的土壤钝化剂外, 还选用了自制草木灰和自制生物质炭, 考察 5 种钝化剂的最佳投加比例, 对比分析不同类型的土壤钝化剂对 Cu 污染土壤的修复效果及其机理探究, 以期对 Cu 及其他重金属污染土壤的治理及钝化材料的选择提供指导。

## 1 材料与amp;方法

## 1.1 供试材料

**1.1.1 供试土壤** 土壤取自校园花圃表层土 (0 ~ 20 cm), 自然风干后过 2 mm 筛。按照国家《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)三级标准的 2 倍, 以硝酸盐形式往土壤中加入重金属 Cu。混合均匀之后, 保持 40% ~ 60% 含水率, 在室温条件下稳定 2 周。基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的理化性质  
Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

土壤类型	pH (1 : 2.5)	重金属	总量 (mg/kg)	可交换态 (mg/kg)	可还原态 (mg/kg)	可氧化态 (mg/kg)	残渣态 (mg/kg)
背景土壤	8.25	Cu	16.63	0.13	1.69	2.37	12.44
铜污染土壤	8.20	Cu	764.90	660.85	56.53	20.68	26.84

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2012AA063608-03)资助。

\* 通讯作者(wangxj@tongji.edu.cn)

作者简介: 陈杰(1992—), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: chenjie\_761@163.com

**1.1.2 供试钝化剂** 磷酸二氢钾、碳酸钙和硅酸钠购自国药，草木灰和生物质炭为实验室自制。草木灰的制备：将稻秆烧尽之后的残渣磨碎并过 0.2 mm 筛后保存待用。生物质炭的制备：取木屑于管式电阻炉中，在氮气的环境保护下，样品在 1 h 内升温至 400℃，并在 400℃ 条件下维持 2 h。制成的生物质炭磨碎后过 0.2 mm 筛，于干燥环境下保存待用。

## 1.2 试验处理

**钝化材料投加量优化**：取 25 g 已经稳定 2 周的污染土壤样品，按照 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 g/kg 的比例加入钝化剂，混合均匀之后，保持 40%~60% 含水率，在室温条件下稳定 2 周。测定土壤样品稳定前后 Cu 有效态含量的变化。

**钝化效果的稳定动力学**：取 50 g 已经稳定 2 周的污染土壤样品，按照相应比例加入钝化剂，混合均匀之后，保持 40%~60% 含水率，在室温条件下稳定 4 周。每周测定一次 Cu 有效态含量和土壤 pH 的变化，

并于钝化周期的开始、中期以及末期采用改进的 BCR 法分析土壤 Cu 各形态。

## 1.3 样品分析

钝化前和钝化 4 周后的土壤样品研磨后用 XRD (D8 Advance) 进行分析，Cu 含量由 ICP-Agilent 测定。

**Cu 总量的测定**：采用微波消解法测定<sup>[8]</sup>，称取 0.100 0 g 土壤样品，加入 9 ml HCl、3 ml HNO<sub>3</sub>、2 ml HF，最后缓缓加入 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>；消解程序：在 1 000 W 功率下 20 min 升温到 200℃，并在 1 000 W 功率下于 200℃ 保持 15 min。

**Cu 有效态含量的测定**：提取液为 0.25 mol/L MgCl<sub>2</sub> 和 0.25 mol/L HAc 的混合液<sup>[9]</sup>。称取 0.500 0 g 土壤样品，加入 10 ml 提取液，在 300 r/min 转速、25℃ 条件下连续振荡 22 h。提取液在 4 000 r/min 下离心 20 min，取上清液测定 Cu 浓度。

**Cu 形态分析**：采用改进的 BCR 法<sup>[10]</sup>(表 2) 进行土壤中 Cu 形态的分析。

表 2 土壤中 Cu 形态的改进 BCR 提取方法  
Table 2 Extracted methods of different Cu forms in soils with modified BCR

步骤	重金属形态	提取试剂	提取条件
FA		0.11 mol/L HAc 40 ml	(25±1)℃、250 r/min 振荡 16 h
FB		0.5 mol/L NH <sub>2</sub> OH·HCl 40 ml	(25±1)℃、250 r/min 振荡 16 h
FC		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 ml (HNO <sub>3</sub> 调 pH 为 2~3) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 ml	(25±1)℃ 恒温间歇振荡 1 h (85±1)℃ 恒温水浴 1 h
FD		1 mol/L NH <sub>4</sub> OAc(HNO <sub>3</sub> 调 pH 为 2.0±0.1) 50 ml	(25±1)℃、250 r/min 振荡 16 h
		差减法	

注：FA 为可交换态(包括可溶态和碳酸盐结合态)，FB 为可还原态，FC 为可氧化态，FD 为残渣态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钝化剂投加量优化

随着对土壤重金属元素研究的深入，以全量土壤重金属评价土壤污染在实际应用中已显露出不足之处，而以“有效态”作为评价污染的强度指标能更好地反映土壤实际污染状况及其对植物的危害，所以重金属有效态含量的变化成为评价土壤钝化剂钝化效果的重要指标<sup>[9,11]</sup>。从图 1 可知，随着钝化剂投加量的增加，土壤中重金属 Cu 的有效态含量快速下降。当磷酸二氢钾、碳酸钙、硅酸钠、草木灰和生物质炭投加量分别为 50、100、20、20 和 20 g/kg 时，经上述 5 种钝化剂处理后的土壤中有有效态 Cu 的含量比初始值分别降低 30.3%、21.5%、27.8%、48.9% 和 12.4%。当 5 种钝化剂投加量超过上述对应比例后，土壤中重金属 Cu 的有效态含量无明显下降，钝化效果趋于稳定。

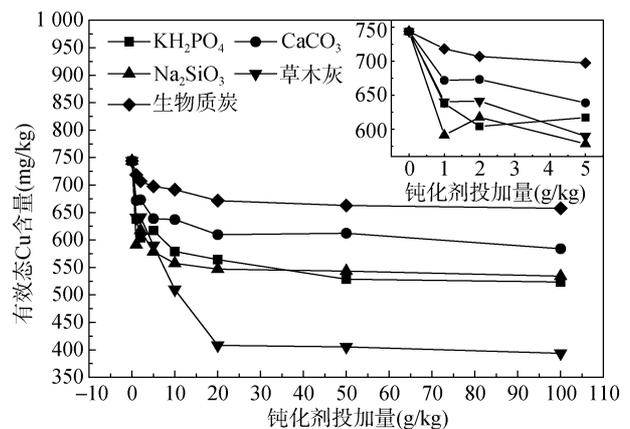


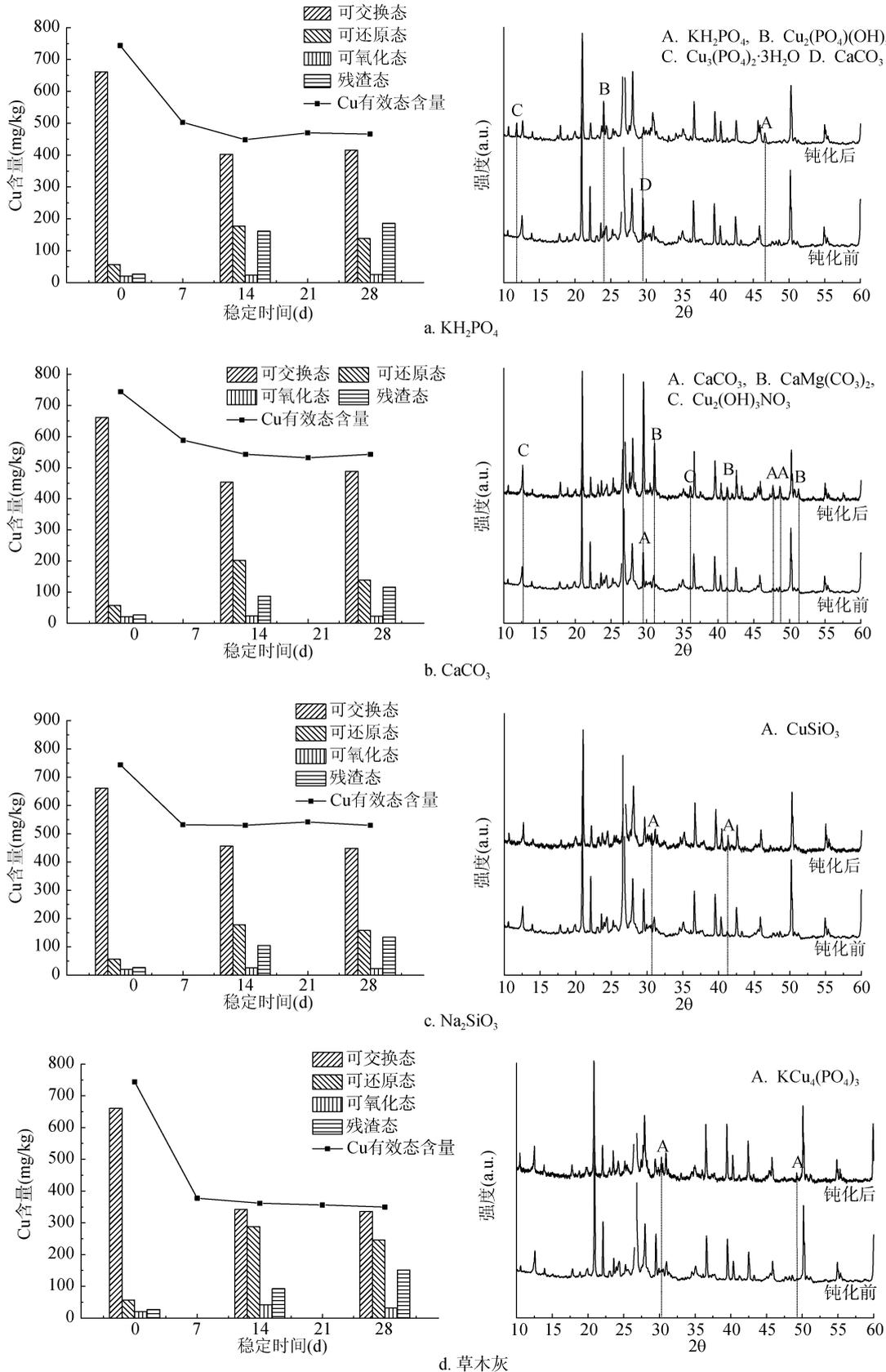
图 1 不同钝化剂投加量对 Cu 污染土壤的钝化影响  
Fig. 1 Effects of different passivator dosages on immobilization in copper contaminated soils

### 2.2 不同钝化剂对土壤铜钝化效果的影响

5 种钝化剂分别在 50、100、20、20 和 20 g/kg 投加量下对 Cu 污染土壤钝化效果的稳定动力学及稳

定 4 周前后污染土壤的 XRD 谱图如图 2。从图 2 可知, 5 种钝化剂投加之后, 土壤中 Cu 的有效态浓度持续下降, 从第 2 周开始稳定, 经 5 种钝化剂

对污染土壤稳定 4 周后土壤中有效态 Cu 含量比初始值分别降低 37.2%、27.0%、28.8%、53.0% 和 26.2%。



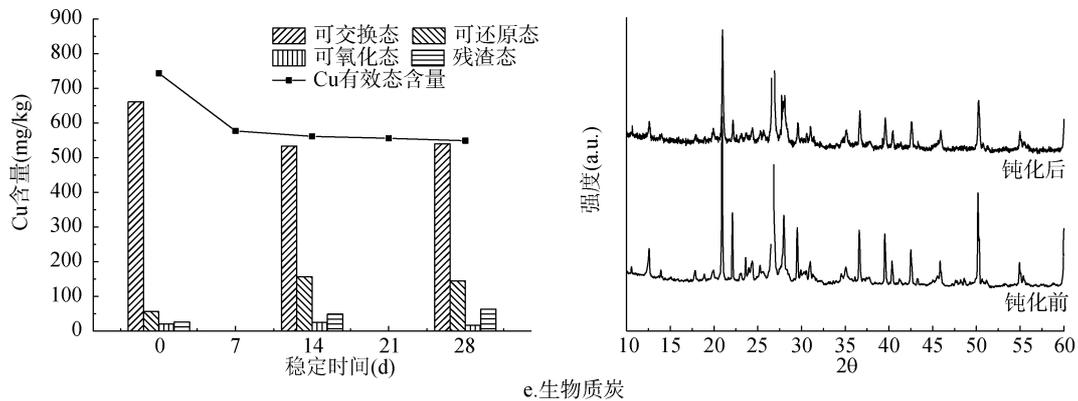


图 2 不同钝化剂对 Cu 污染土壤钝化效果的稳定动力学(污染土壤稳定前后的 XRD 谱图)

Fig. 2 Changes of Cu during immobilization in copper contaminated soils with different passivators (XRD spectrum of contaminated soils)

经改进的 BCR 法分析发现, 添加外源 Cu 的土壤中, Cu 主要以可交换态存在, 在钝化剂投加 4 周内, 土壤中 Cu 的可交换态快速减少, 可还原态与残渣态均大幅增加。经 5 种钝化剂稳定后的土壤, 最终土壤中 Cu 的可交换态比初始值分别减少 37.1%、26.2%、32.1%、49.2% 和 18.4%; 残渣态比初始值分别增加 6.0、3.3、4.1、4.7 和 1.4 倍。由此可见, 5 种钝化剂对污染土壤中的 Cu 均有一定的钝化能力, 其中磷酸二氢钾和自制草木灰对 Cu 的钝化效果较好, 自制生物质炭效果较差。结合 XRD 谱图分析可知, 相比 Cu 污染土壤, 在投加磷酸二氢钾后土壤的 XRD 图谱在 B、C 位置出现  $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$  和  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  峰, 说明磷酸二氢钾中的  $\text{PO}_4^{3-}$  不只是通过诱导吸附、表面吸附对 Cu 进行钝化, 还通过与土壤中  $\text{Cu}^{2+}$  发生化学反应, 形成一定的沉淀<sup>[12]</sup>, 实现对土壤中 Cu 的高效钝化。投加自制草木灰后的土壤, 在 A 位置出现了  $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$  峰, 这可能是因为: 一方面, 草木灰含有较高的 K、Ca、P, 是一种易被植物吸收的、优质的钾肥, 投入土壤中可以释放 K、P 两种元素和 Cu 生成沉淀; 另一方面, 草木灰呈碱性, 投入土壤中可造成土壤 pH 升高, 促进土壤中 Cu 重金属的沉淀、稳定。投加生物质炭后土壤的峰图并无较大变化, 图谱未能检测到明显的生成物, 这说明生物质炭对 Cu 的钝化机理主要为吸附作用。因此, 磷酸二氢钾和自制草木灰的钝化效果要优于自制生物质炭。

土壤中的可交换态和还原态 Cu 相对较容易转化, 对环境变化敏感, 易于迁移转化被植物吸收, 而氧化态和残渣态 Cu 则相对稳定, 土壤对重金属 Cu 的固定能力主要体现在可交换态 Cu 含量降低而残渣态 Cu 含量增加方面<sup>[13]</sup>。从图 2 可看出, 虽然从第二周开始, 土壤中 Cu 有效态浓度趋于稳定, 但 Cu 的各形态之间是相互转换的, 在投加磷酸二氢钾、碳酸

钙、硅酸钠、草木灰试验组的 Cu 残渣态含量在稳定的 4 周内快速增加, 而生物质炭则不明显。这是因为生物质炭单纯的吸附对 Cu 残渣态的影响不明显, 而其他 4 组均有沉淀生成, 对 Cu 的稳定更加明显。

5 组试验中, 在磷酸二氢钾、硅酸钠和草木灰 3 组中, 钝化剂可释放出离子直接和土壤中的  $\text{Cu}^{2+}$  发生反应生成沉淀。经硅酸钠钝化后的土壤在 A 位置出现了  $\text{CuSiO}_3$  峰, 说明施入土壤中的  $\text{SiO}_3^{2-}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  发生了化学反应, 形成不易被植物吸收的硅酸化合物沉淀, 降低植物的可利用性, 从而降低重金属的毒害<sup>[14-15]</sup>。在碳酸钙钝化一组中, 钝化后的土壤中  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  峰值增强, 说明碳酸钙的投入, 其本身并没有参与反应, 而是通过小幅提高土壤 pH, 促进土壤中 Cu 生成沉淀, 降低重金属的可交换态, 导致可还原态与残渣态的大幅增加。在磷酸二氢钾钝化一组中出现 D 位置碳酸钙峰减弱的现象, 这可能是因为碳酸钙表面能吸附磷酸根<sup>[16-17]</sup>, 同时随着磷酸根浓度的增加, 磷酸根能与碳酸钙溶解出的  $\text{Ca}^{2+}$  发生沉淀反应。因此, 施加磷酸二氢钾之后, 土壤中的碳酸钙会被替换而含量下降。

### 2.3 不同钝化剂投加对土壤 pH 的影响

图 3 为 5 种钝化剂在最佳投加比例投加后对土壤 pH 的影响, pH 是土壤溶解-沉淀、吸附-解吸等反应的重要影响因素<sup>[18-19]</sup>。从图中可知, 5 种钝化剂投入土壤稳定 2 周后, 土壤 pH 基本保持稳定。其中, 磷酸二氢钾投入土壤后, 造成土壤 pH 下降, 结合 XRD 谱图分析可知, 有利于污染土壤中重金属 Pb 的溶出和磷酸二氢钾释放的  $\text{PO}_4^{3-}$  反应生成溶解度很低的磷酸铜矿的沉淀, 从一定程度上促进磷酸二氢钾材料对土壤中 Cu 的固定。草木灰和硅酸钠的投入造成土壤 pH 大幅上升, 碳酸钙的投入小幅提高土壤 pH, 有利于重金属的稳定。因为土壤 pH 的上升, 一方面增加了土壤表面的可变负电荷, 促进土壤胶体对重

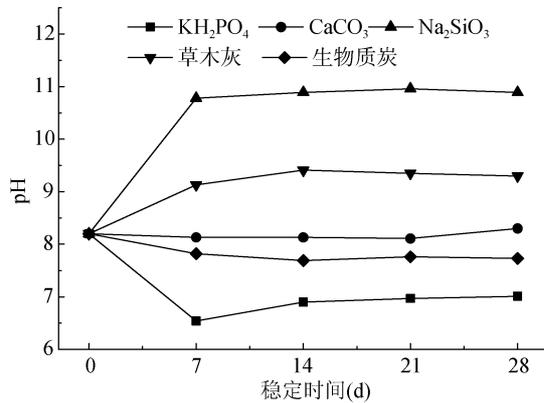


图 3 不同钝化剂投加对土壤 pH 的影响

Fig. 3 Effects of different passivator immobilization on soil pH

金属离子的吸附,并降低吸附态重金属的解吸量;另一方面,由于溶液中的  $H^+$  浓度降低,  $H^+$  的竞争作用减弱,作为土壤吸附重金属的主要载体,如碳酸盐与重金属结合得更加牢固,从而使重金属有效性降低<sup>[20]</sup>。生物质炭的加入造成 Cu 污染土壤 pH 的小幅降低,不利于生物质炭对 Cu 的稳定。结合 XRD 谱图分析,生物质炭主要是通过吸附对重金属 Cu 进行稳定,因此, pH 的降低会增加土壤对 Cu 的解吸量,钝化效果减弱。

### 3 结论

1) 磷酸二氢钾、碳酸钙、硅酸钠、自制草木灰、自制生物炭 5 种钝化剂均对 Cu 有较好的钝化能力,投入最佳比例钝化剂后的土壤中的有效态 Cu 和可交换 Cu 含量大量减少,残渣态 Cu 含量增加,钝化效果明显。5 种钝化剂中,草木灰对 Cu 的钝化效果最理想,有效地降低了 Cu 在土壤中的活性,可作为 Cu 污染土壤原位修复的优选钝化剂。

2) 5 种钝化剂中,磷酸二氢钾投入土壤后释放的  $PO_4^{3-}$  可直接与土壤中的  $Cu^{2+}$  发生反应生成  $Cu_2(PO_4)OH$ 、 $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  沉淀,促进 Cu 的钝化;硅酸钠和自制草木灰投入土壤后一方面提高土壤 pH 增强土壤对 Cu 的吸附能力,另一方面释放更易与土壤中  $Cu^{2+}$  发生反应的离子,和土壤中的 Cu 分别生成  $CuSiO_3$  和  $KCu_4(PO_4)_3$  沉淀,促进 Cu 的钝化;碳酸钙的投加可小幅提高土壤 pH 促进土壤中 Cu 生成  $Cu_2(OH)_3NO_3$  沉淀,促进 Cu 的钝化;自制生物炭主要通过吸附作用对 Cu 进行钝化。

#### 参考文献:

[1] 肖志华,张义贤,张喜文,等. 外源铅、铜胁迫对不同基因型谷子幼苗生理生态特性的影响[J]. 生态学报, 2012, 32(3): 889-897

[2] 曹晨亮,王卫,马义兵,等. 钝化剂-锌肥降低烟草镉含量长期效果研究[J]. 土壤学报, 2015, 52(3): 628-636

[3] 王丹,魏威,梁东丽,等. 土壤铜、铬( )复合污染重金属形态转化及其对生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 3 113-3 120

[4] 梁媛,王晓春,曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 环境化学, 2012, 31(1): 16-25

[5] 马麟莉,孟昭福,杨淑英,等. BS-Tween20 复配修饰膨润土对  $Cd^{2+}$  吸附的研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(6): 1 309-1 316

[6] 王立群,罗磊,马义兵,等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5): 1 214-1 222

[7] 曹心德,魏晓欣,代革联,等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1 441-1 453

[8] EPA 3015a. Microwave Digestion of Water[S]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 2007

[9] 赵传琦. 土壤中重金属砷、镉、铅、铬、汞有效态浸提剂的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011

[10] Rauret G, Lopez-sanchez J F, Sahuquillo A. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1: 57-61

[11] 姜超强,董建江,徐经年,等. 改良剂对土壤酸碱度和烤烟生长及烟叶中重金属含量的影响[J]. 土壤, 2015, 47(1): 171-176

[12] Liu R Q, Zhao D Y. In situ immobilization of Cu( ) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles[J]. Chemosphere, 2007, 68(10): 1 867-1 876

[13] 冯磊,刘永红,胡红青,等. 几种矿物材料对污染土壤中铜形态的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(11): 2 467-2 473

[14] Shi X H, Zhang C C, Wang H, et al. Effect of Si on the distribution of Cd in rice seedlings[J]. Plant and Soil, 2005, 272: 53-60

[15] Hammond K E, Evans D E, Hodson M J. Aluminum/silicon interaction in barley *Hordeum vulgare* L. seedlings[J]. Plant Soil, 1995, 173: 89-95

[16] Xu N, Li Y, Zheng L, et al. Synthesis and application of magnesium amorphous calcium carbonate for removal of high concentration of phosphate[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 251: 102-110

[17] Holford I C R, Martingly G E G. Phosphate sorption by Jurassic oolitic limestones. Geoderma, 1975, 13(3): 257-264

[18] 罗远恒,顾雪元,吴永贵,等. 钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 890-897

[19] 张桂香,郭文帝,何秋生,等. 离子强度、 $Cd^{2+}$  和 pH 对生物炭吸附西玛津的影响[J]. 土壤, 2015, 47(4): 733-739

[20] 张茜,徐明岗,张文菊,等. 磷酸盐和石灰对污染红壤与黄泥土中重金属铜锌的钝化作用[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1 037-1 041

## In-Situ-Immobilization by Different Passivators in Copper Contaminated Soils

CHEN Jie, SONG Jingke, ZHANG Jing, WANG Xin, WANG Xuejiang\*

*(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)*

**Abstract:** The effects of different modifiers, such as potassium dihydrogen phosphate, calcium carbonate, sodium silicate, homemade plant ash and homemade biochar on immobilization in copper contaminated soil were investigated respectively, and the immobilization mechanism was clarified through analyzing heavy metal fractions by using modified European Community Bureau of Reference (BCR) method and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the best dosing quantity (mass ratio) of the five modifiers was 50, 100, 20, 20, and 20 g/kg, respectively, and the amount of soluble Cu in soils decreased and residual Cu increased rapidly when modifiers were added in soils. Among them the plant ash made by ourselves which improved soil pH and generated precipitation with Cu was most effective to reduce Cu availability, the use of plant ash reduced the amounts of available and soluble Cu about 53% and 49.2% respectively, while increased residual Cu about 4.7 times of the original soils.

**Key words:** Copper; Morphological analysis; Immobilization; Heavy metal; Soil remediation