

## 风化煤对农田土壤重金属汞的钝化修复<sup>①</sup>

曾文號<sup>1</sup>, 黄春燕<sup>1</sup>, 李真<sup>1</sup>, 廖洋<sup>1,2</sup>, 马骏<sup>1,2</sup>, 赵仕林<sup>1,2\*</sup>

(1 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068; 2 西南地区土地监测与评价教育部重点实验室, 成都 610066)

**摘要:** 风化煤钝化修复土壤主要是其活性官能团与重金属发生络合、螯合等一系列反应, 进而降低重金属在土壤中的可迁移性和生物有效性, 以达到修复土壤的目的。本文系统研究了风化煤对重金属汞(Hg)的吸附特性及其对Hg在土壤中径向迁移和生物可利用性的影响。结果显示: 风化煤对酸碱有一定的缓冲作用, pH对Hg的平衡吸附量影响不大, 最大吸附量为8.19 mg/g, 该吸附为吸热反应。风化煤对Hg的吸附作用采用Freundlich方程描述较好, 为多分子层吸附, 吸附动力可用拟二级速率方程描述。土柱试验中风化煤用量为1、2、4、8 g时, 淋溶液中Hg含量分别下降2.62、1.66、1.10、0.70 μg/g, 风化煤的使用可以降低Hg从土壤向溶液的迁移。盆栽试验进一步验证了风化煤对土壤中Hg迁移的阻控作用, 其中添加风化煤黄壤中移栽30 d和70 d收获的白菜叶中Hg含量较未添加风化煤黄壤中下降了0.14 μg/kg和0.09 μg/kg; 添加风化煤和外源Hg黄壤中Hg含量是未添加风化煤黄壤的2.4倍, 而收获的30、70 d小白菜叶中Hg含量前者分别为0.53、0.82 μg/kg, 后者分别为0.35、0.48 μg/kg, 理论上可认为前者较后者分别下降了0.31、0.33 g/kg。可见, 风化煤实现了对土壤中Hg的吸附、钝化, 减缓了其生物可利用性, 是一种廉价高效的环境友好型钝化剂。

**关键词:** 风化煤; Hg; 吸附特性; 生物可利用性; 钝化

**中图分类号:** X53      **文献标识码:** A

汞(Hg)是唯一在常温下呈液态的金属, 由于其具有强毒性、持久性和生物富集性, 联合国环境规划署将其列为全球性环境污染物<sup>[1-2]</sup>。农田土壤Hg污染主要来源于大气沉降和人类活动, 特别是企业排放和农田长期污灌、污泥农用和含Hg农药施用。资料显示: 北京东郊灌区某土壤中Hg含量范围为0.076 ~ 4.550 mg/kg<sup>[3]</sup>; 贵州万山汞矿区土壤Hg含量范围为1.1 ~ 790 mg/kg<sup>[4]</sup>; 山东莱州市的焦家金矿周边土壤中Hg的含量高达105 mg/kg; 桂林市某地土壤中Hg的均值也在200 mg/kg<sup>[5]</sup>, 这些都远高于国家土壤环境质量标准(GB15618-1995)二级标准值0.3 mg/kg。土壤中Hg对植物毒害作用主要是破坏植物根功能, 进而抑制植物根生长及阻碍根对养分的吸收, 导致植物生长迟缓, 植株矮小, 产量下降<sup>[6-7]</sup>。而进入植物体的Hg通过食物链传递和累积, 最终进入人体, 损害人体健康, 如“水俣病”事件、“痛痛病”事件<sup>[8-9]</sup>。

针对土壤Hg污染危害, 国内外污染修复方法主要有物理修复、化学修复和生物修复<sup>[10]</sup>。物理修复如水洗涤、固定或热解析, 其工程量大、能耗高、投资大, 适用于小范围、高浓度Hg污染的治理; 生物修复如微生物修复或植物修复, 则对地力条件要求高、对污染浓度敏感, 且修复周期长, 需要找到或培育专一的微生物或植物; 而化学修复具有专一性、修复快速、投入低、操作简单等优点<sup>[11]</sup>, 备受研究者的青睐。化学修复主要包括化学药剂淋洗和施加土壤钝化剂, 其中化学药剂淋洗对土壤结构和理化性质破坏严重, 易产生二次污染。大量研究表明, 施加土壤钝化剂是一种行之有效的土壤重金属污染修复方法。土壤钝化剂包括无机和有机钝化剂<sup>[12]</sup>。无机钝化剂, 如石灰<sup>[13-14]</sup>、磷肥<sup>[13,15-19]</sup>和黏土矿物<sup>[20-21]</sup>等材料可以对土壤重金属污染实现原位钝化修复, 但长期施用易在土壤中积累而改变土壤物理化学性质。而有机钝化剂表面带有大量活性基团可与重金属离子稳定络合,

基金项目: 国家自然科学基金项目(51641209, 41641010), 四川省科技厅支撑计划项目(2016NZ0053)和成都市科技惠民项目(2014-HM01-00205-SF, 2014-HM01-00204-SF)资助。

\* 通讯作者(zhaoslin@aliyun.com)

作者简介: 曾文號(1992—), 男, 四川乐山人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染与控制。E-mail: 780539587@qq.com

能较长时间固定土壤重金属,且降解后可提供植物养分,增强土壤可耕性,受到了研究者的广泛关注。

风化煤属于腐殖酸类物质,含有大量活性基团,如羧基、酚羟基、醌基、醇羟基等,与重金属有较强结合能力<sup>[22]</sup>,且降解后能改善土壤理化性质,能为农作物提供有机营养物质。余贵芬等<sup>[23]</sup>发现腐殖酸能有效吸附重金属 Hg。同时,风化煤广泛存在于土壤环境中,便宜易得。因此,本文将风化煤作为廉价高效的环境友好型钝化剂。目前利用风化煤对土壤重金属污染钝化修复的系统研究鲜有报道,本文通过吸附试验、土柱淋溶试验及盆栽试验研究其对 Hg 的吸附特性及其对土壤 Hg 阻控、迁移转化的影响,以为土壤 Hg 污染修复提供

基础数据和思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

本试验采用天然风化煤(有机质含量为 480.65 g/kg,材料未检出 Hg)作为吸附材料,待其风干后研磨过 0.25 mm 筛备用。供试土壤为黄壤(主要含气煤、石灰石等矿物)采自彭州市蔬菜基地 0 ~ 20 cm 表层土壤,土样风干,研磨过 0.25 mm 和 1 mm 筛备用。供试植物为矮脚小白菜,盆栽试验时选取同一蔬菜基地长势均匀的小白菜幼苗进行试验。向黄壤中添加外源 Hg 制备重金属含量为土壤环境质量三级标准的土壤 I。供试土壤的基本性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本性质  
Table 1 Basic properties of tested soil

pH	CEC(cmol/kg)	铵态氮(g/kg)	全氮(g/kg)	有机质(g/kg)	黏粒(g/kg)	黄壤 Hg(mg/kg)	土壤 I Hg(mg/kg)
6.32	23.4	1.2	2.4	88.6	212.3	0.62	1.50

试验用试剂包括:汞标准储备液,1 mg/ml,由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;硝酸汞、盐酸、氢氟酸、高氯酸、硝酸钠、硝酸、氢氧化钠,均为分析纯,购于成都科龙化工试剂厂;去离子水,由实验室 UPT-II-20L 型超纯水仪制。

试验用仪器包括:冷原子荧光测汞仪(北京普析有限公司);pHS-225 型 pH 计(上海精密仪器科技有限公司);SHY-2A 水浴恒温振荡器(金坛市金玻仪器厂);LD4-2A 型离心机(北京雷勃尔医疗器械有限公司);HL-2 型恒流泵(上海沪西分析仪器厂有限公司)。

### 1.2 方法

**1.2.1 风化煤表面特征分析** 使用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析风化煤吸附 Hg 前后特征峰变化,测试透射范围介于 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ ;使用扫描电镜(SEM)对风化煤吸附 Hg 前后的表面形貌变化进行显微结构分析,能谱分析(EDS)利用 X 光子不同能量,经脉冲分析器在显像管上通过能谱曲线显现出来。

**1.2.2 pH 对风化煤吸附 Hg 的影响** 取风化煤每份 0.1 g,加入 10 ml 用 0.1 mol/L NaOH 和  $\text{HNO}_3$  将 pH 分别调为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 的初始浓度为 10 mg/L 的 Hg 溶液,25  $^{\circ}\text{C}$  恒温振荡。吸附反应过程中,每隔一段时间,测定并调节反应溶液 pH,保证 pH 变化不超过 1.0。吸附反应结束后,离心过滤,取上清液测定吸附后 Hg 的浓度。根据吸附前后 Hg 浓度差异,计算风化煤对 Hg 的平衡吸附量  $q_e$ ,用 mg/g 表示。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: $q_e$  为平衡吸附量(mg/g); $C_e$  为平衡浓度(mg/L); $C_0$  为初始浓度(mg/L); $V$  为溶液总体积; $m$  为吸附材料质量(g)。

**1.2.3 温度对风化煤吸附 Hg 的影响** 溶液配制同 1.2.2,将 Hg 溶液的 pH 调为 6.0,模拟土壤温度 5、15、25、35、45  $^{\circ}\text{C}$  进行吸附试验,吸附反应结束后,离心过滤,取上清液测定吸附后 Hg 的浓度,根据吸附前后的离子浓度差异,计算平衡吸附量。

**1.2.4 风化煤对 Hg 的吸附动力学** 溶液配制同 1.2.2,将 Hg 溶液的 pH 调至 6.0,测定反应后离心过滤的上清液中 Hg 浓度,根据吸附前后浓度的变化,计算其 15、30、60、120、180、300、600、720 min 的吸附量  $q_t$ ,用 mg/g 表示。

**1.2.5 Hg 初始浓度对风化煤吸附 Hg 的影响** 取风化煤每份 0.1 g,加入到 10 ml 浓度分别为 10、20、40、60、80、100 mg/L 的 Hg 溶液中,调节溶液的 pH 至 6.0,25  $^{\circ}\text{C}$  恒温振荡吸附,达到吸附平衡后离心,用滤膜过滤后取上清液测定吸附后溶液中 Hg 的浓度,根据吸附前后离子浓度差异,计算平衡吸附量。

**1.2.6 土柱淋溶试验** 用孔隙为 750  $\mu\text{m}$  的滤布(两层)封住 PVC 管(直径 5 cm,高 15 cm)底部,称取风化煤 0、1、2、4、8 g 与土壤(风干,过 1 mm 筛)400 g 均匀混合后模拟菜园土壤的容量。按照 1.3  $\text{g}/\text{cm}^3$  的紧密度装入 PVC 管中。土柱上紧附一层孔隙同样为 750  $\mu\text{m}$  的滤布,以免加水淋溶时扰乱土层。参照

当地年平均降雨量 924.7 mm, 扣除地表径流 40%, 试验淋溶总量约为 1 088.8 ml(考虑到试验方便, 以 1 152 ml 为试验淋溶量)。试验期间每天淋溶 48 ml, 恒流泵流量为 2 ml/h, 每 6 d 收集一次淋溶液, 共计淋溶 4 次, 测定淋溶液中 Hg 含量。

**1.2.7 盆栽试验** 盆栽试验土壤选用黄壤和土壤 I(添加外源 Hg 的黄壤) 处理 1 为添加风化煤的黄壤, 处理 2 为添加风化煤的土壤 I, 以未添加风化煤的黄壤作为对照, 共 3 种处理, 每种处理重复 3 次。每盆栽土 1 kg, 添加 5 g 风化煤与适量肥料, 将其与土壤混匀, 浇 200 ml 水湿润土壤(水不从底部流出为宜)。选取蔬菜基地长势均匀的小白菜幼苗, 用蒸馏水洗净根系基质, 移植于经处理的土盆中, 每盆 3 棵。移栽后, 如阳光充分时, 每天早晚各浇水一次, 雨天减少浇水。30 d 后进行采样, 在不影响小白菜生长的情况, 用剪刀剪去每株小白菜一片叶子。小白菜菜叶采集后用去离子水洗去尘土, 晾干放入烘箱 60 °C 至恒重, 粉碎, 测定小白菜菜叶中重金属 Hg 的含量。70 d 后, 对每个处理的小白菜菜叶分别进行采样, 用去离子水冲洗干净, 吸干表面水分, 晾干放入烘箱 60 °C 至恒重, 粉碎, 测定重金属 Hg 含量。

**1.2.8 测定项目及方法** pH: 点位测定法<sup>[24]</sup>; 土(风化煤)水比为 1 2.5; 土壤阳离子交换量(CEC): 采用 BaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 交换法<sup>[25]</sup>; 有机质含量: 同森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算(GB7863-87); 全氮和铵态氮: 凯氏法(HJ 717-2014); 黏粒含量: 比重计法<sup>[26]</sup>; Hg 含量: 冷原子荧光测汞仪法。

## 2 结果与分析

### 2.1 风化煤材料的表面特征

**2.1.1 红外光谱分析** 对风化煤吸附 Hg 前后的材料进行红外光谱(IR)测定, 结果如图 1。风化煤在 3 435 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属于羟基振动; 在 1 621 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是芳香胺的 C-N 振动; 在 1 103 cm<sup>-1</sup> 处是醚基的 C-O 振动。风化煤吸附 Hg 后, 各吸收峰均有所减少, 在 3 435 cm<sup>-1</sup> 处的峰宽有所减少, 说明风化煤中的 -OH 和 Hg 发生了络合反应; 1 621 cm<sup>-1</sup> 处峰宽的减少, 代表芳香胺与 Hg 发生了反应; 1 103 cm<sup>-1</sup> 的峰宽有所减少, 可能风化煤中的 C-O 键参与了自由基反应<sup>[27]</sup>。这是由于风化煤具有羧基、酚羟基、醇羟基、甲氧基和羰基等官能团, 这些官能团使风化煤具有酸性及交换容量, 可与金属阳离子进行离子交换和络合反应<sup>[28]</sup>。由此可见, 风化煤可以吸附、络合溶液中的金属离子, 对 Hg 具有一定的吸附效果。

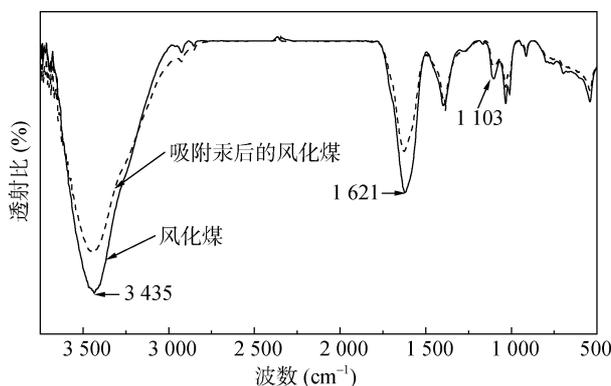


图 1 吸附 Hg 前后的风化煤红外光谱图  
Fig. 1 Infrared spectra of weathered coals before and after Hg adsorption

**2.1.2 电镜扫描-能谱分析(SEM-EDS)** 图 2 为风化煤吸附 Hg 前后的 SEM-EDS, 吸附前后元素参数信息见表 2。从图 2A 可以看出, 风化煤表面结构疏松, 通过 EDS 分析可知风化煤含 C、O、Al、Si、Ca 等元素; 比较图 2A 与图 2B 可知, 吸附 Hg 后风化煤 SEM 形貌未发生明显变化, 但 EDS 图谱中元素组成发生变化, Hg 元素存在于吸附后风化煤中, 其质量含量为 13.7 mg/g, 这说明通过吸附反应, Hg 成功与风化煤结合, 吸附于风化煤表面, 因此可以使用风化煤对 Hg 离子进行吸附。

### 2.2 风化煤对汞的吸附特性

**2.2.1 pH 对吸附特性的影响** 从图 3A 中可以看出, 随着 pH 的变化, 风化煤对 Hg 的平衡吸附量变化很小, 即 pH 对吸附平衡量几乎没有影响。可能是因为风化煤中腐殖酸含有大量的羧基、羟基、酚羟基, 这些官能团对酸碱度有一定的缓冲作用。同时, 在偏酸性条件下, 风化煤酸性官能团的解离能力下降, 离子交换能力不强, 官能团与 Hg 的络合能力随之降低, 吸附量较小<sup>[29]</sup>。考虑到风化煤对 Hg 的吸附受 pH 影响较小, 且我国南方土壤呈微酸性, pH 在 6.5 左右, 选择试验最佳 pH 为 6.0。

**2.2.2 温度对吸附特性的影响** 从图 3B 可以看出, 随着温度的升高, 风化煤对 Hg 的吸附量随之增加, 从 5 °C 的 0.74 mg/g 到 35 °C 的 0.99 mg/g, 35 °C 后平衡吸附量不再增加。风化煤对 Hg 的络合反应为化学吸附, 其属于吸热反应, 升高温度有利于对 Hg 的吸附, 因此随温度升高, 吸附量增大。同时升高温度有利于提高离子的运动速度, 加快 Hg 的交换速度和提高交换能力, 从而提高吸附量<sup>[30]</sup>。

**2.2.3 吸附动力学** 从图 4A 可以看出, 反应开始时吸附速率快, 随着吸附反应的进行其吸附量在不断地增大, 吸附速率减慢, 在 120 min 后基本趋于平缓。

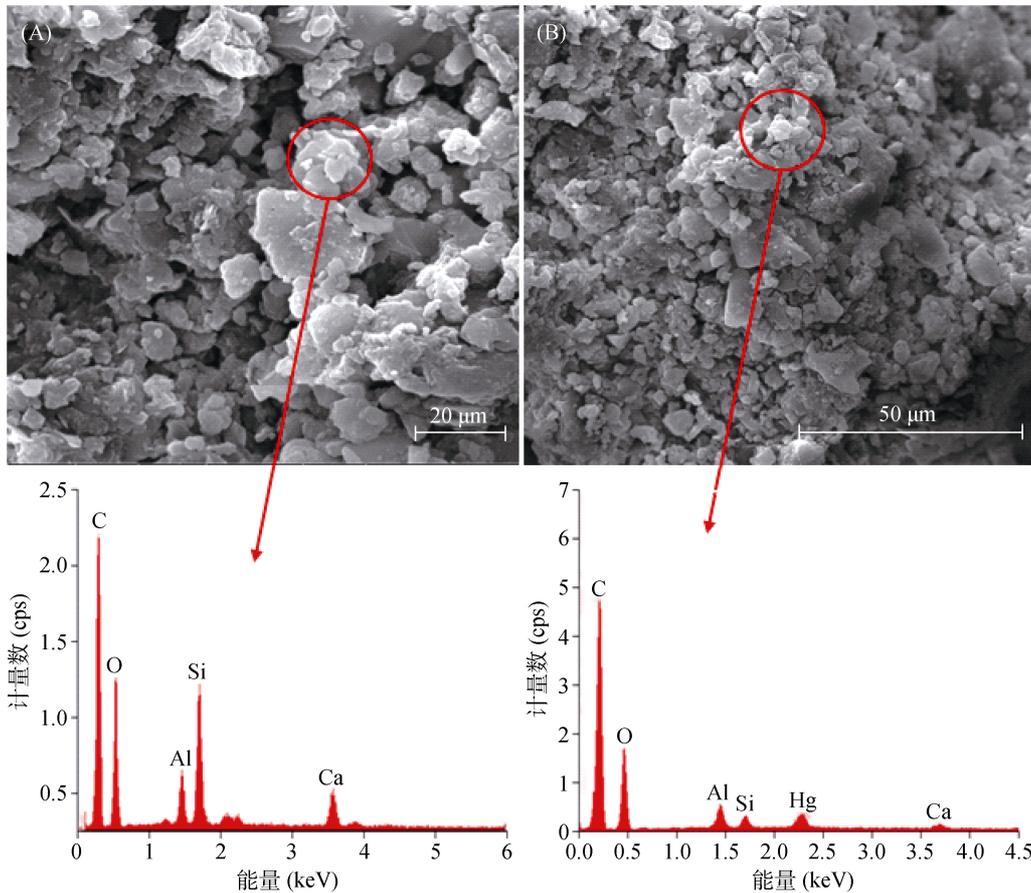


图 2 吸附 Hg 前后的风化煤 SEM-EDS 分析图

Fig. 2 SEM -EDS of weathered coals before and after Hg adsorption

表 2 吸附 Hg 前后的风化煤元素含量百分比(%)

Table 2 Element percentage of weathered coals before and after Hg adsorption

元素	C	O	Al	Si	Ca	Hg
吸附前	53.95	30.94	3.05	8.16	3.90	-
吸附后	58.80	34.29	2.94	1.50	1.10	1.37

注：“-”表示未测出。

在反应初始阶段，由于溶液中 Hg 的质量浓度高，且风化煤上吸附位点充足，Hg 在与 H<sup>+</sup> 的竞争中处于优势，越容易与风化煤上的吸附位点结合，Hg 快速被吸附，故吸附反应速率较快；随着反应的进行，Hg 的浓度逐渐降低，风化煤上的高低吸附位点对 Hg 的吸附逐渐达到饱和，吸附和解吸处于动态平衡，故吸附反应逐渐趋于平缓。

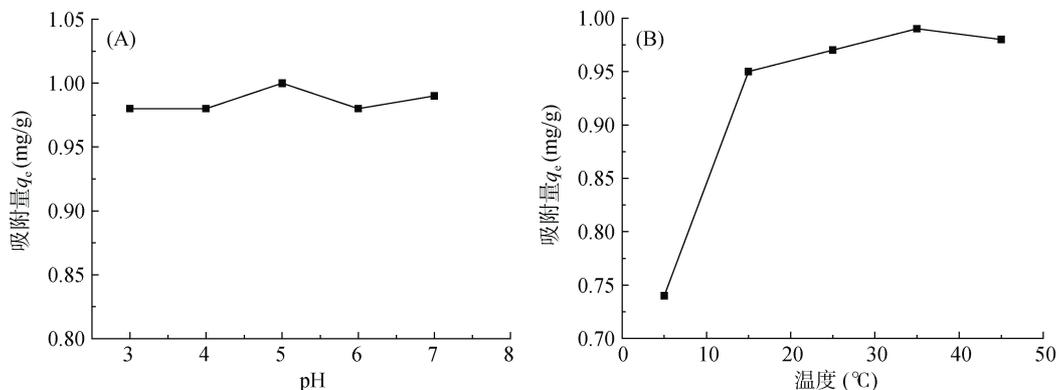


图 3 pH(A)和温度(B)对风化煤吸附 Hg 的影响

Fig. 3 Effects of pH (A) and temperature (B) on Hg adsorption of weathered coal

风化煤对 Hg 的吸附动力学可以通过拟二级速率方程来描述，即：

$$dq_t/dt = k_3(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

式中： $k_3$  为拟二级速率常数， $g/(mg \cdot min)$ ； $q_e$  为 Hg 的平衡吸附量， $mg/g$ ； $q_t$  为时间  $t$  时 Hg 的吸附量， $mg/g$ 。

对方程(2)分离变量积分后，整理得到方程(3)：

$$t/q_t = 1/(k_3q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

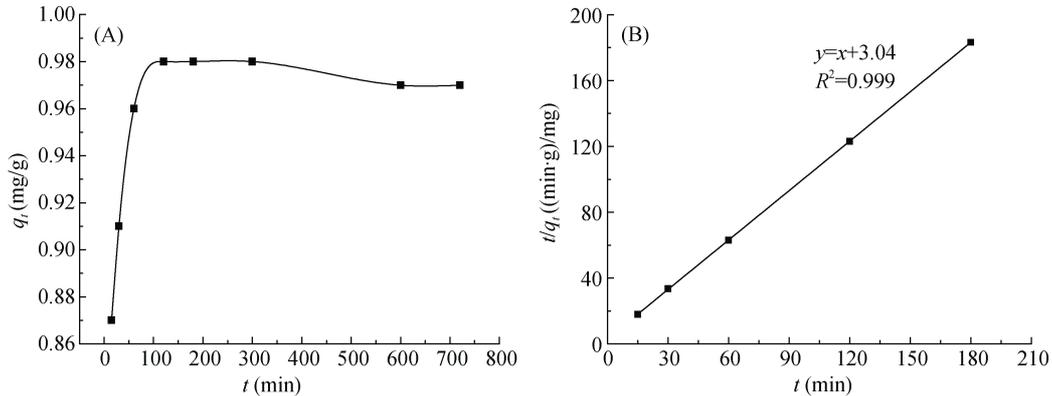


图 4 风化煤对 Hg 的吸附动力学(A)和风化煤对 Hg 吸附的拟二级速率(B)  
Fig. 4 Hg adsorption kinetics (A) and quasi-secondary rate of Hg adsorption of weathered coal (B)

表 3 风化煤对 Hg 吸附的拟二级速率方程参数  
Table 3 Parameters of quasi-second-order rate equation of Hg adsorption of weathered coal

吸附材料	$k_3$	计算值 $q_e$ (mg/g)	真实值 $q_e$ (mg/g)	$R^2$
风化煤	0.3297	0.9990	1.0317	0.999

2.2.4 初始浓度对吸附特性的影响 图 5 是风化煤对 Hg 的吸附等温线。由图 5 可以看出，Hg 的平衡吸附量随平衡浓度的增加而增加，但其增加趋势是先增加迅速，而后增加缓慢，最后基本趋于稳定状态。这可能与风化煤活性基团对 Hg 结合的位点有关，在溶液中，因为高吸附点位结合能高，与 Hg 结合更牢固，Hg 更易与风化煤活性基团的高吸附位点结合。在低浓度下，Hg 首先与活性基团的高吸附位点结合，随着浓度的增加，与活性基团高吸附位点结合逐渐呈现饱和状态，然后与低吸附位点结合，最后高、低吸附位点结合 Hg 与溶液中 Hg 达到动态平衡<sup>[32]</sup>。

如图 6 和表 4，根据风化煤对 Hg 的吸附情况，通过 Langmuir 和 Freundlich 两种数学模型对吸附过程进行描述。

Langmuir 方程：

$$1/q_e = 1/q_m + 1/(q_m \times k_1)(1/C_e) \quad (4)$$

式中： $q_e$  为平衡吸附量( $mg/g$ )； $C_e$  为平衡浓度( $mg/L$ )； $q_m$  最大吸附量； $k_1$  为 Langmuir 常数。

Freundlich 方程：

$$\lg q_e = 1/n \lg C_e + \lg k_2 \quad (5)$$

通过  $t/q_t$  对  $t$  作图，可计算出平衡吸附量  $q_e$  及拟二级速率常数  $k_3$ <sup>[31]</sup>。

由图 4B 和表 3 可见，风化煤对 Hg 的吸附动力学试验数据适用于拟二级速率方程，其  $R^2$  为 0.999。拟二级速率常数  $k_3$  可看作是单位时间内吸附 1.0 g Hg 所需消耗吸附剂的平均量， $k_3$  值越小，说明吸附材料性能越好。

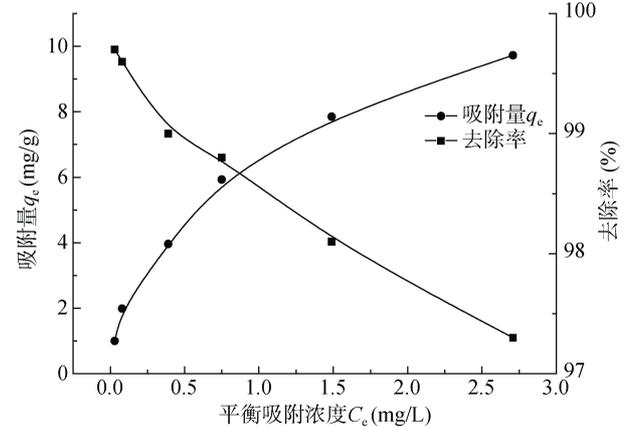


图 5 风化煤对 Hg 的吸附等温线  
Fig. 5 Hg adsorption isotherms of weathered coal

式中： $q_e$  为平衡吸附量( $mg/g$ )； $C_e$  为平衡浓度( $mg/L$ )； $1/n$  和  $k_2$  为 Freundlich 常数。

由表 4 可知，Langmuir 和 Freundlich 方程对 Hg 的吸附拟合相关系数  $R^2$  分别为 0.951 和 0.994，其中 Freundlich 方程能较好地拟合风化煤对 Hg 的吸附，说明风化煤对 Hg 的吸附是多分子层的吸附。在 Freundlich 方程参数中， $k_2$  和  $1/n$  的值分别作为风化煤对重金属离子的吸附容量指标和吸附作用力强度的指标。 $k_2$  越大，风化煤对 Hg 的吸附容量越大； $n$  值越大，则表示土壤对重金属离子吸附作用越强<sup>[33-35]</sup>。由表 4 可知， $1/n < 1$ ，说明风化煤对 Hg 的吸附能在温和的条件下进行，且吸附作用力强。

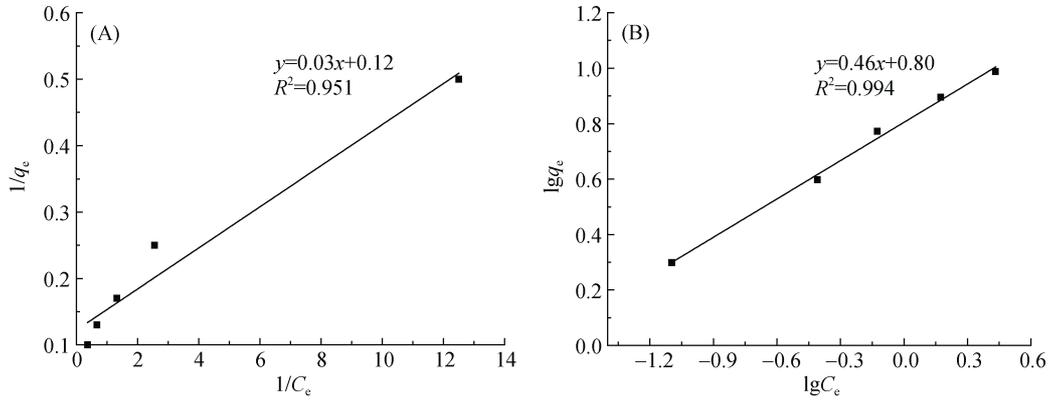


图 6 风化煤吸附 Hg 的 Langmuir 等温线(A)和 Freundlich 等温线(B)

Fig.6 Langmuir isotherms (A) and Freundlich isotherms (B) of Hg adsorption of weathered coal

表 4 风化煤吸附 Hg 的吸附热力学参数  
Table 4 Parameters of Hg adsorption thermodynamics of weathered coal

吸附材料	Langmuir 参数			Freundlich 参数		
	$q_m(\text{mg/g})$	$k_1$	$R^2$	$1/n$	$k_2$	$R^2$
风化煤	8.19	3.94	0.951	0.4607	6.38	0.994

综上所述,风化煤对水溶液中 Hg 表现出较好的吸附效果,因此,风化煤可作为有机钝化剂应用于土壤中 Hg 的钝化研究。近年对土壤重金属污染修复研究表明,有机钝化剂可能是一种实用性的活性 Hg 抑制材料<sup>[36]</sup>。而目前土壤重金属修复鲜有理论与土柱、盆栽试验结合进行系统研究的报道,孙晓然等<sup>[37]</sup>对风化煤吸附重金属的影响因素研究发现,风化煤对 Cr、Pb、Cu、Zn 吸附率在 90% 左右;陶春军等<sup>[38]</sup>研究发现,pH 和施磷量对水稻土中 Hg 的释放和淋失有明显影响;李丽君等<sup>[39]</sup>的盆栽试验表明,3 种改良剂对重金属形态有不同作用效果。本研究通过理论

研究、土柱淋溶试验和盆栽试验相结合的研究方法,系统研究了风化煤对土壤中 Hg 的吸附固定、径向迁移及其生物有效性影响。

### 2.3 风化煤对土壤中汞径向迁移的影响

不同风化煤用量的土柱淋滤液中重金属 Hg 的含量测定结果见图 7。由图 7A 和图 7B 可以看出,随着风化煤用量的增大,Hg 的每次淋溶量和淋溶总量也随之降低,逐渐趋于平缓;淋溶总量和第一次淋溶的淋溶量存在较强的相关性,从第二次淋溶开始淋溶量明显减少。由图 7B 可以看出,风化煤用量为 1、2、4、8 g 的土壤,相对于空白土壤(0 g 风化煤土壤),在 4 次淋溶结束后,土壤中的 Hg 淋溶总量分别下降 2.62、1.66、1.10、0.70  $\mu\text{g/g}$ ,表明在研究范围内,风化煤用量越大,对 Hg 钝化效果越明显。风化煤对土壤中 Hg 的迁移有阻控作用,能够较好地钝化土壤中的 Hg,有效地减少土壤 Hg 的径向迁移。

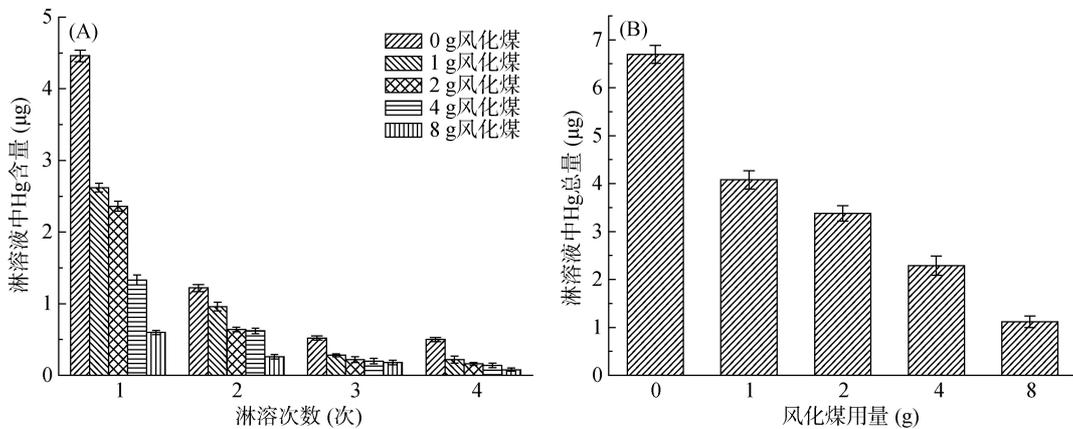


图 7 土柱淋滤液中 Hg 含量测定结果

Fig. 7 Determined Hg contents in leaching solutions of soil columns

### 2.4 风化煤对土壤中汞生物有效性的影响

分别对不同处理土壤中,移栽 30 d 和 70 d 后收获的小白菜叶中重金属 Hg 含量进行测定,结果如图

8 所示。由图 8 可以看出,移栽 30 d 后,处理 1 中小白菜叶的 Hg 含量低于对照组,添加风化煤使小白菜叶中 Hg 的含量下降了 0.14  $\mu\text{g/kg}$  左右;处理 2 土壤

中 Hg 含量是对照组的 2.4 倍, 而处理 2 小白菜叶中 Hg 含量为  $0.53 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 对照组小白菜叶中 Hg 含量为  $0.35 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 理论可以认为风化煤使小白菜叶中 Hg 含量相对对照组下降了  $0.31 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。在增加土壤 Hg 含量的情况下, 处理 2 比处理 1 的调控能力下降了  $0.17 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 风化煤有效地控制了 Hg 向小白菜叶迁移。说明在一定程度上, 土壤中 Hg 含量对风化煤调控 Hg 向小白菜叶迁移影响不大。移栽 70 d 后, 处理 1 小白菜叶中的 Hg 含量比对照组下降  $0.09 \mu\text{g}/\text{kg}$ ; 处理 2 小白菜叶中 Hg 含量为  $0.82 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 对照组小白菜叶中 Hg 含量为  $0.48 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 理论上可以为处理 2 小白菜叶中 Hg 含量相对对照组下降  $0.33 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 可能是加入的风化煤对 Hg 吸附达到了吸附平衡, 导致后期吸附能力减弱。对比小白菜移栽 30 d 和 70 d 收获的白菜叶中 Hg 含量可以看出, 随着种植天数增长, 风化煤仍对土壤中 Hg 离子有一定吸附能力, 能在一定程度上阻控土壤中 Hg 向小白菜叶迁移, 从而降低 Hg 的生物利用性。在不同类型土壤中, 风化煤主要以化学作用络合土壤溶液中 Hg 成为土壤固定态 Hg, 阻控其迁移, 从而降低土壤 Hg 的生物有效性, 因此, 对多类土壤和作物都具有钝化修复作用。

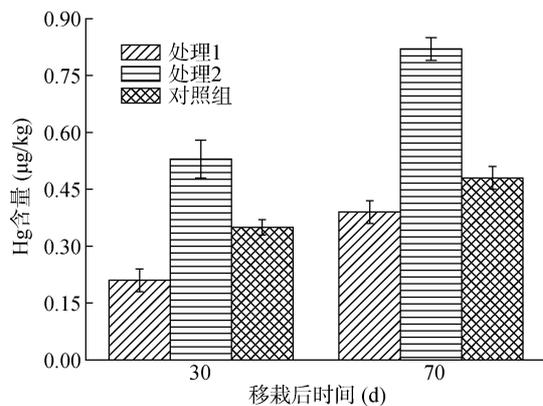


图 8 白菜叶中重金属 Hg 的含量

Fig. 8 Hg contents in cabbage leaves under different treatments in different time

### 3 结论

1) 风化煤对重金属 Hg 具有良好的吸附作用, 能够较好络合土壤中的 Hg, 在一定程度上降低土壤中 Hg 的径向迁移, 降低 Hg 的生物可利用性。风化煤用量越大, 对 Hg 的钝化效果越明显; 当土壤中 Hg 含量达到土壤三级标准规定值时, 风化煤对土壤中的 Hg 仍有良好的钝化效果。

2) 风化煤对酸碱有一定的缓冲作用, pH 对其吸附 Hg 影响不大; 升高温度有利于风化煤对 Hg 的吸

附, 平衡吸附量为  $8.19 \text{ mg}/\text{g}$ 。Freundlich 方程能较好地拟合风化煤对 Hg 的吸附, 其动力学过程符合拟二级速率方程。

3) 盆栽试验表明, 随着种植天数增加, 风化煤对土壤中的重金属仍能保持良好的固定能力, 风化煤在一定程度上能够减少土壤中 Hg 向小白菜的迁移, 降低 Hg 的生物可利用性。

### 参考文献:

- [1] 鲁洪娟, 叶正钱, 杨肖娥, 等. 土壤-植物系统中的汞污染与农产品安全生产[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12(6): 1-5
- [2] William F F, Dobert R E, Robert P M, et al. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32 (1): 1-7
- [3] 李杰颖. 污染土壤中汞的形态特征及其释放的初步研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2008
- [4] 仇广乐, 冯新斌, 王少峰, 等. 贵州汞矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 550-555
- [5] 侯明, 钱建平, 殷辉安. 桂林市土壤汞存在形态的研究[J]. 土壤通报, 2005, 36(3): 398-401
- [6] 刘海亮, 崔世民, 李强, 等. 镉对作物萌发、幼苗生长及氧化酶同工酶的影响[J]. 环境科学学报, 1991, 12(6): 29-31
- [7] Moral R, Gomez I. Effect of cadmium on nutrient distribution yield and growth of tomato grown in soilless culture[J]. Journal of Plant Nutrition, 1994, 17(6): 953-962
- [8] 董騷睿, 胡文友, 黄标, 等. 南京沿江典型蔬菜生产系统土壤重金属异常的源解析[J]. 土壤, 2014, 51(6): 1251-1261
- [9] 章海波, 骆永明, 李远, 等. 中国土壤环境质量标准中重金属指标的筛选研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(3): 429-438
- [10] 周静, 崔红标, 梁家妮, 等. 重金属污染土壤修复技术的选择和面临的问题——以江铜贵冶九牛岗土壤修复示范工程项目为例[J]. 土壤, 2015, 47(2): 283-288
- [11] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复研究进展[J]. 生态学报, 2001, 21(7): 1196-1203
- [12] 黎大荣. 铅镉复合污染土壤的化学钝化修复研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014
- [13] 周歆, 周航, 曾敏, 等. 过石灰石和海泡石组配对水稻糙米重金属积累的影响[J]. 土壤学报, 2014, 51(3): 555-563
- [14] Basta N T, Mc Gowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil[J]. Environmental Pollution, 2004, 127(1): 73-82
- [15] 陈世宝, 李娜, 王萌, 等. 利用磷进行铅污染土壤原位修复中需考虑的几个问题[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 203-209
- [16] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 添加羟基磷灰石对土壤铅吸附与解吸特性的影响[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 409-413

- [17] 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(9): 1189–1194
- [18] 魏晓欣. 含磷物质钝化修复重金属复合污染土壤[D]. 西安: 西安科技大学, 2010
- [19] He M, Shi H, Zhao X Y, et al. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nanocrystallite hydroxylapatite[J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 657–665
- [20] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions(Cu, Cd, Ni, and Pb) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(9): 5538–5544
- [21] 朱健, 王平, 李科林, 等. 硅藻土对污染土壤中铅的固定效果及机制的研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(14): 240–245
- [22] 余贵芬, 吴泓涛, 蒋新, 等. 腐殖酸结合汞对多年生植物(*Citrus Sinensis*L.*Osbeck*)的生物有效性初探[J]. 土壤, 2006, 38(4): 435–440
- [23] 余贵芬, 青长乐, 牟树森, 等. 汞在腐殖酸上的吸附与解吸特征[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 601–606
- [24] 劳家焱, 南京农业大学. 土壤农化分析手册(第二版)[M]. 北京: 农业出版社, 1988
- [25] 鲁如坤, 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 1–546
- [26] 中国林业标准汇编(营造林卷)[M]. 北京: 中国林业出版社, 1998
- [27] 武丽萍, 成绍鑫. 包裹型长效腐殖酸尿素的化学组成结构研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(5): 454–457
- [28] 卢静, 朱琨, 侯彬, 等. 腐植酸与土壤中重金属离子的作用机理研究概况[J]. 腐植酸, 2006(5): 1–5
- [29] 冯素萍, 沈永, 裘娜. 腐殖酸对汞的吸附特性与动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(2): 121–129
- [30] 张莹, 李洪玲, 肖芙蓉, 等. 改性蛭石对汞离子吸附性能的影响[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2011, 29(5): 613–617
- [31] 董培杰, 廖洋, 毛焱, 等. 原位固化杨梅单宁对  $Nd^{3+}$  的吸附特性研究[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(3): 13–18
- [32] 缪鑫, 李兆君, 龙健, 等. 不同类型土壤对汞和砷的吸附解吸特征研究[J]. 核农学报, 2012, 26(3): 552–557
- [33] 姜永清. 几种土壤对砷酸盐的吸附[J]. 土壤学报, 1983, 20(4): 394–405
- [34] 涂从, 青长乐. 四川紫色土对铜的吸附特性及其铜中毒临界值的关系[J]. 重庆环境科学, 1989, 11(4): 52–57
- [35] 邵孝侯, 侯文华, 邢光熹. 土壤固相组分对铜、锌吸附持的研究[J]. 环境化学, 1994, 13(4): 340–345
- [36] 李波, 魏世强, 青长乐. 腐殖酸对土壤吸附汞的影响研究[J]. 环境科学与技术, 2003, 27(2): 16–18
- [37] 孙晓然, 张秀凤, 葛明, 等. 腐殖酸基重金属离子吸附材料研究进展[J]. 腐植酸, 2015(1): 7–11
- [38] 陶春军, 周涛发, 李湘凌, 等. 模拟酸雨及施磷对水稻土中汞的淋溶特性影响研究[J]. 资源调查与环境, 2008, 29(2): 139–144
- [39] 李丽君, 张强, 白光洁, 等. 改良剂与油菜对土壤重金属有效态的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(1): 246–252

## Passivation Remediation of Hg in Farmland Soil by Weathered Coal

ZENG Wenhao<sup>1</sup>, HUANG Chunyan<sup>1</sup>, LI Zhen<sup>1</sup>, LIAO Yang<sup>1,2</sup>, MA Jun<sup>1,2</sup>, ZHAO Shilin<sup>1,2\*</sup>

(1 College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China;

2 Key Laboratory of Land Monitoring and Evaluation in Southwest China, Ministry of Education, Chengdu 610066, China)

**Abstract:** Weathered coal can be used for passivation remediation of heavy metals in farmland soil because it can chelate heavy metals with its active functional groups and reduce the mobility and bioavailability of heavy metals in soil. This study studied Hg adsorption characteristics of weathered coal and the radial migration and bioavailability of Hg in soil. The results showed that pH had little effect on Hg adsorption capacity due to the buffering of weathered coal, the maximum adsorption capacity was 8.19 mg/g. Hg adsorption of weathered coal was endothermic reaction, could be described well by Freundlich equation while the adsorption kinetic could be described well by pseudo-second-order rate equation. Hg content in leaching solution was decreased by 2.62, 1.66, 1.10, 0.70  $\mu\text{g/g}$ , respectively when added weathered coal was 1, 2, 4 and 8 g into soil column, indicating weathered coal could reduce Hg migration from soil to solution. Pot experiment further proved weathered coal could prevent Hg migration from soil to plant, compared with CK, Hg concentration in cabbage leaves decreased by 0.14  $\mu\text{g/kg}$  and 0.09  $\mu\text{g/kg}$  in treatment 1(yellow soil added weatherad coal) and decreased by 0.31  $\mu\text{g/kg}$  and 0.33  $\mu\text{g/kg}$  in treatment 2(yellow soil added weathered coal and Hg) when the cabbage was planted after 30 days and 70 days. Generally, weathered coal, as an efficient, environment-friendly and cheap material, can absorb Hg in soil and prevent its migration from soil to plant without any secondary pollution, thus provides a new strategy of the remediation of heavy metal contaminated soil.

**Key words:** Weathered coal; Hg; Adsorption characteristics; Bioavailability; Passivation