

巯基改性膨润土制备的功能型肥料对土壤中 Cd·Pb 的修复效果

李媛媛, 朱凰榕, 陈亚刚, 赵秋香 (广东省地质实验测试中心, 广东广州 510080)

摘要 [目的]为修复土壤重金属污染与提高肥料利用率提供科学依据。[方法]运用巯基改性膨润土制备功能型肥料,研究其对土壤中重金属 Cd、Pb 污染的修复作用。[结果]盆栽试验结果显示,各功能型肥料均能够不同程度地提高农作物产量。针对土壤中不同程度的 Cd 污染,选择功能型钾肥或功能型氮、磷、钾肥混施,可取得较好的钝化效果;针对土壤中不同程度的 Pb 污染,选择功能型磷肥可取得较好的钝化效果;针对土壤中 Cd/Pb 复合污染,选择功能型氮、磷、钾肥混施可取得最佳的钝化效果。功能型肥料对 Cd、Pb 的钝化作用主要是将土壤中重金属由活性态转化为较稳定的形态。[结论]功能型肥料具有一定的肥效,能够为土壤提供养分,同时对土壤中重金属 Cd、Pb 污染有较好的修复效果。

关键词 功能型;肥料;土壤;修复;重金属

中图分类号 S156 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)12-273-04

Effects of Functional Fertilizer Prepared by Thiol Modified Bentonite on Cd and Pb in Soil

LI Yuan-yuan, ZHU Huang-rong, CHEN Ya-gang et al (Guangdong Province Research Center for Geoanalysis, Guangzhou, Guangdong 510080)

Abstract [Objective] The aim was to provide scientific basis for remediation of heavy metal pollution in soil and improvement of fertilizer utilization rate. [Method] Thiol modified bentonite was used to prepare functional fertilizer, and study its remediation effect on Cd, Pb pollution in soil. [Result] The results of pot experiment showed that functional fertilizers can increase crop yield to varying degrees. For different degrees of cadmium pollution in the soil, functional potash or functional potash mixed with functional nitrogen and functional phosphate are better to remedy polluted soil. For different degrees of lead pollution in the soil, functional phosphate is the best alternative. And for the complex pollution of cadmium and lead in the soil, functional potash mixed with functional nitrogen and functional phosphate is the best alternative. The inactivation of functional fertilizers for cadmium and lead is functional fertilizers make heavy metals from the active state to stable state. [Conclusion] Functional fertilizer has certain efficiency and can provide nutrients for soil.

Key words Functional; Fertilizer; Soil; Remediation; Heavy metal

土壤重金属污染不仅会影响农作物的产量和品质,还可以通过食物链危害人类健康。因此,寻找有效合理的方法治理和修复重金属污染具有重要意义。近年来,在农业肥料的应用中,肥料的利用率低是普遍存在的问题。在保证粮食产量的同时,最大限度地减少肥料损失、提高肥料利用率,是当前农业肥料科技创新的重要任务。一些学者探索了一种能够提高肥料利用率的新方法,即将膨润土材料作为肥料的载体^[1-2]。采用膨润土作为肥料的载体,不仅可以改善肥料的物理性状,还可以减少肥料养分的损失,提高肥料的利用率。膨润土施入土壤后,除了具有较强的保肥保水能力外,还可以增强土壤的缓冲性能,吸附土壤中有害元素,具有重要的环保意义。巯基改性膨润土^[3-6]作为土壤重金属污染钝化剂,可以将其制成功能型肥料,用于修复土壤重金属污染。笔者采用巯基改性膨润土配制功能型肥料,研究了该肥料对土壤中 Cd 和 Pb 的吸附效果,旨在为土壤重金属污染的修复治理提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 功能型肥料的制备

采用巯基改性膨润土及常用氮(尿素)、磷(过磷酸钙)、钾(氯化钾)肥为原材料,制备功能型肥料。具体方法是将巯基改性膨润土制成悬浆液,添加同等量的一种常用肥料,在室温条件下经搅拌、离心、洗涤、干燥、研磨后制得功能型肥料,共制备了3种功能型肥料,分别为功能型氮、磷、钾肥。

1.2 试验设计

1.2.1 功能型肥料对 Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附试验

功能型肥料用量为 0.125 g, Cd²⁺、Pb²⁺ 的初始浓度分别设置为 50、100、200、400、500、800、1 000、1 100、1 200 mg/L, 固液比为 1:200, Cd²⁺ 吸附试验反应 pH 为 6.0, Pb²⁺ 吸附试验反应 pH 为 5.0。于 25 °C 恒温 200 r/min 振荡 1 h, 离心 5 min, 取上清液, 用 ICP-OES 测定 Cd²⁺、Pb²⁺ 浓度。

1.2.2 盆栽试验

设置空白对照, 单独添加功能型氮、磷、钾肥处理, 混合添加功能型氮、磷、钾肥处理, 3 种不同污染程度土壤共 19 个处理(表 1)。每盆栽土 2.5 kg, 按照试验设计加入功能型肥料, 充分混匀。从花盆底盘浇水, 至花盆表面土壤刚好湿润, 平衡 3~4 d 移栽菜苗。将小白菜种子恒温培养 2 d 后移栽, 每盆 5 株, 生长至第 20 天间苗至每盆 3 株。盆栽 41 d 后收获。测定小白菜的生物量, 微波消解后采用 ICP-MS 法测定植株 Cd、Pb 含量, 采 BCR 法测定土壤样品 Cd、Pb 形态。

2 结果与分析

2.1 功能型肥料的速效养分指标

将常用肥料负载到钝化剂上后, 制备的功能型肥料的速效氮、磷、钾含量较高, 分别为 5 222.00、3 133.52、27 176.03 mg/kg。

2.2 功能型肥料对 Cd²⁺、Pb²⁺ 的饱和吸附量

由表 2 可知, 以巯基改性膨润土为载体制备的功能型氮、磷、钾肥对 Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附能力有一定的差异, 功能型氮、钾肥对 Cd²⁺ 的吸附能力较强, 吸附量分别为 48.78 和 48.31 mg/g, 而功能型磷肥对 Pb²⁺ 的吸附能力较强, 吸附量为 322.58 mg/g。因此, 在实际应用中将功能型氮、钾肥与功能型磷肥配

施,可达到同时修复土壤重金属 Cd、Pb 污染的目的。

表1 盆栽试验处理设计
Table 1 Design of pot experiment

序号 Serial No.	处理 Treatment	设计 Design
1	原土对照	原土为直接采集的污染土
2	原土对照 + 1% 巯基 K 肥	在原土中添加 1% 的巯基 K 肥
3	原土对照 + 1% 巯基 N 肥	在原土中添加 1% 的巯基 N 肥
4	原土对照 + 1% 巯基 P 肥	在原土中添加 1% 的巯基 P 肥
5	原土对照 + 1% 巯基 NKP 肥	在原土中添加 1% 的巯基 NKP 肥
6	Cd2/Pb250 对照	在原土基础上将 Cd、Pb 污染浓度分别调配至 2 mg/kg 及 250 mg/kg
7	Cd2/Pb250 对照 + 1% 巯基 K 肥	在 Cd2/Pb250 污染土中添加 1% 巯基 K 肥
8	Cd2/Pb250 对照 + 1% 巯基 N 肥	在 Cd2/Pb250 污染土中添加 1% 巯基 N 肥
9	Cd2/Pb250 对照 + 1% 巯基 P 肥	在 Cd2/Pb250 污染土中添加 1% 巯基 P 肥
10	Cd2/Pb250 对照 + 1% 巯基 NKP 肥	在 Cd2/Pb250 污染土中添加 1% 巯基 NKP 肥
11	Cd2/Pb250 对照 + 2% 巯基 K 肥	在 Cd2/Pb250 污染土中添加 1% 巯基 K 肥
12	Cd2/Pb250 对照 + 2% 巯基 N 肥	在 Cd2/Pb250 污染土中添加 1% 巯基 N 肥
13	Cd2/Pb250 对照 + 2% 巯基 P 肥	在 Cd2/Pb250 污染土中添加 1% 巯基 P 肥
14	Cd2/Pb250 对照 + 2% 巯基 NKP 肥	在 Cd2/Pb250 污染土中添加 1% 巯基 NKP 肥
15	Cd3/Pb500 对照	在原土基础上将 Cd、Pb 污染浓度分别调配至 2 mg/kg 及 250 mg/kg
16	Cd3/Pb500 对照 + 1% 巯基 K 肥	在 Cd3/Pb500 污染土中添加 1% 巯基 K 肥
17	Cd3/Pb500 对照 + 1% 巯基 N 肥	在 Cd3/Pb500 污染土中添加 1% 巯基 N 肥
18	Cd3/Pb500 对照 + 1% 巯基 P 肥	在 Cd3/Pb500 污染土中添加 1% 巯基 P 肥
19	Cd3/Pb500 对照 + 1% 巯基 NKP 肥	在 Cd3/Pb500 污染土中添加 1% 巯基 NKP 肥

表2 功能型氮、磷、钾肥对 Cd²⁺、Pb²⁺ 的饱和吸附量

Table 2 The saturated adsorption capacity of functional nitrogen, phosphorus, potassium fertilizer to Cd²⁺ and Pb²⁺ mg/g

肥料类型 Fertilizer types	Cd ²⁺ 饱和吸附量 Cd ²⁺ saturated adsorption capacity	Pb ²⁺ 饱和吸附量 Pb ²⁺ saturated adsorption capacity
功能型氮肥 Functional nitrogen	48.78	140.85
功能型磷肥 Functional phosphorus	25.19	322.58
功能型钾肥 Functional potassium	48.31	98.04

2.3 盆栽试验结果

2.3.1 功能型肥料对小白菜生长的影响。从图 1 可见,在原土和不同重金属污染程度的土壤中添加功能型肥料可以不同程度地提高小白菜的生物量,说明制备的功能型肥料具有一定肥效,可促进作物生长发育,提高作物产量。

2.3.2 功能型肥料对小白菜吸收积累 Cd、Pb 的影响。

2.3.2.1 对小白菜吸收 Cd 的影响。从图 2 可见,土壤中添加功能型肥料对植株吸收积累。在 3 种不同污染程度土壤中添加功能型钾肥及功能型氮、磷、钾混合肥料能够显著降低小白菜对 Cd 的吸收;而功能型氮、磷肥有促进小白菜吸收 Cd 的作用,特别是功能型氮肥的促进作用较功能型磷肥更明显。有研究表明, NH⁴⁺ 的酸化作用可促进作物对 Cd 的吸收,过磷酸钙中的 Cd²⁺ 会和 Cd²⁺ 竞争土壤中及根细胞膜表面的吸附位点,从而从土壤中释放活化的镉^[7-9]。在 Cd2/Pb250 污染土壤中,不同添加量的功能型肥料对小白菜吸收 Cd 的影响也较显著。随着功能型钾肥及功能型氮、磷、钾混

合肥料添加量的增加,小白菜对 Cd 的吸收随之降低,而功能型氮肥添加量的增大,对小白菜吸收 Cd 的促进作用也越明显。在功能型肥料 1% 添加量条件下,功能型钾肥及功能型氮、磷、钾混合肥料可使小白菜中 Cd 含量分别比对照降低 36.56% 和 38.79%;而在功能型肥料 2% 添加量条件下,二者可使小白菜中 Cd 含量分别比对照降低 63.97% 和 64.10%。

2.3.2.2 对小白菜吸收 Pb 的影响。在不同程度污染土壤中,添加功能型磷肥均能够降低小白菜对 Pb 的吸收,土壤污染程度越高,功能型磷肥对 Pb 的钝化作用越明显^[10-11]。磷可降低土壤中 Pb 的生物有效性,可溶性磷加入土壤后,土壤溶液中 Pb²⁺ 与磷肥、土壤中的其他化学成分发生化学反应形成沉淀而被土壤互相固定,形成难溶的磷酸铅类化合物,从而降低作物对 Pb 的吸收^[12]。从图 2 可见,在原土及 Cd2/Pb250 污染土壤中添加功能型钾肥对 Pb 亦有一定的钝化作用,而在 Cd3/Pb500 高污染土中,其对小白菜吸收 Pb 有促进作用。添加功能型氮肥对 Pb 在 Cd2/Pb250、Cd3/Pb500 污染土中有一定的钝化作用,但在 Cd2/Pb250 污染土中,随着其添加量的增加,其对 Pb 的钝化作用会转化为促进作物吸收作用。对于混合添加功能型氮、磷、钾肥,在 Cd2/Pb250、Cd3/Pb500 污染土中对 Pb 均有很好的钝化作用。在 Cd2/Pb250 中,随着功能型钾肥、磷肥及混合肥料的添加量增加,其对 Pb 的钝化作用也越来越显著。特别是在功能型磷肥及混合肥料的添加量为 2% 时,可使小白菜中 Pb 含量比对照分别降低 60.66% 及 80.07%。

2.3.3 功能型肥料对 Cd、Pb 在土壤中赋存形态的影响。重金属 Cd、Pb 以多种化学形态存在于土壤中,其中弱酸提取的

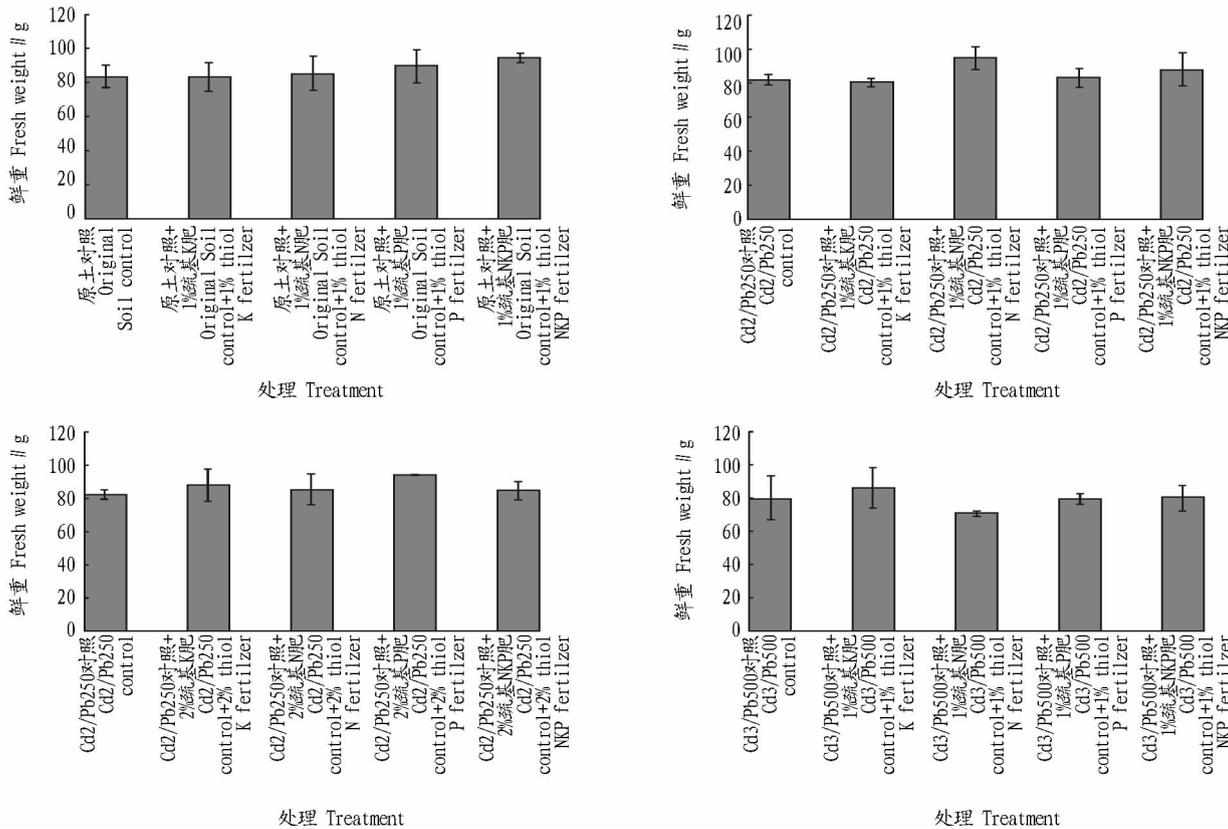


图 1 功能型肥料对小白菜鲜重的影响

Fig. 1 Effects of adding functional fertilizer on fresh weight of Chinese cabbage

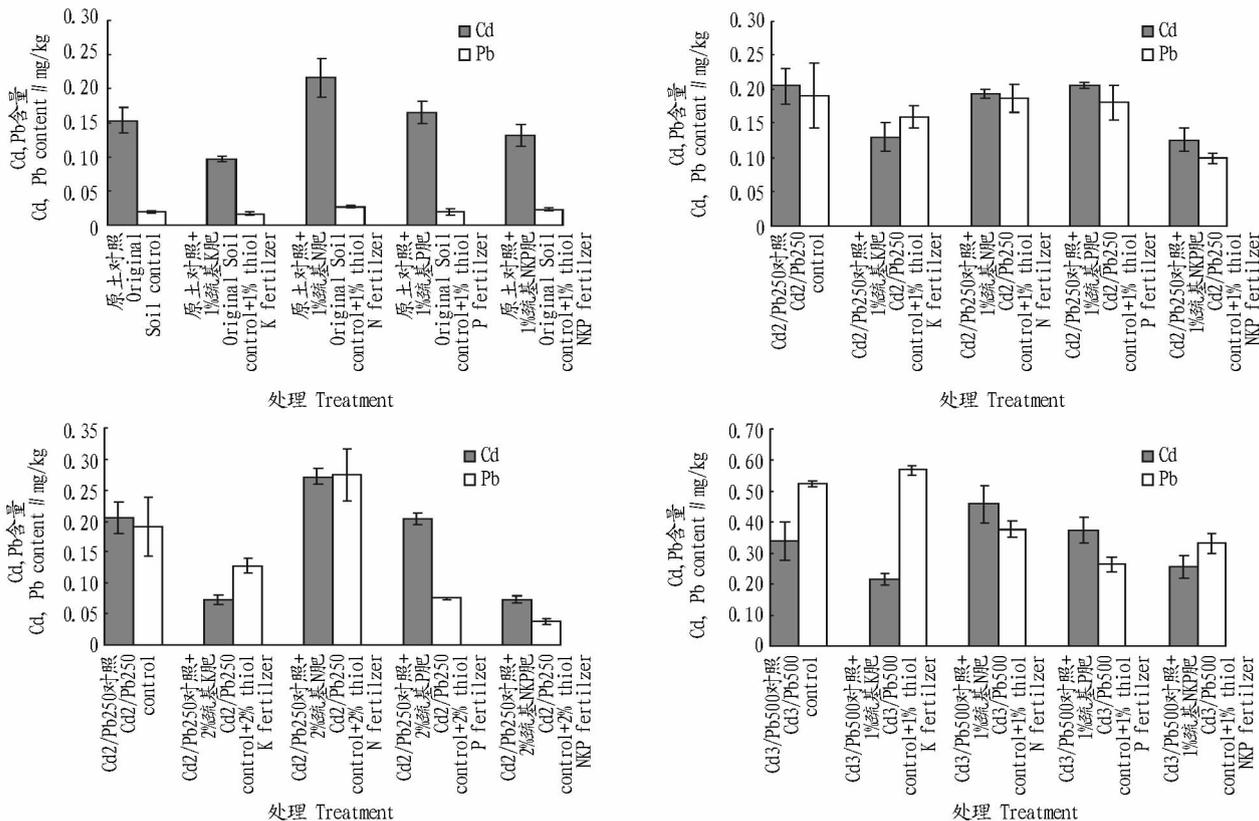


图 2 功能型肥料对小白菜地上部 Cd、Pb 含量的影响

Fig. 2 Effects of adding functional fertilizer on Chinese cabbage aboveground Cd, Pb content

活性态组分在土壤环境中可移动性和生物有效性最强,是评价土壤重金属污染的重要指标^[13]。一般钝化剂材料施入土壤后,主要是通过调节土壤理化性质及发生沉淀、吸附、络合等一系列反应,改变重金属元素在土壤中的化学形态与赋存状态,降低其在土壤中的可移动性,从而降低种植作物对重金属的吸收^[14-15]。从图3可见,污染程度高的Cd2/Pb250、Cd3/Pb500土壤中Cd、Pb的弱酸提取活性态较原土高,说明人为添加的Cd、Pb重金属主要以弱酸活性态存在,之后缓慢转化为可还原态和可氧化态等相对稳定的形态。而在土壤中,弱酸提取态活性和可移动性强,且极易被植物利用而吸收积累至植物体内,对植物造成极大危害,影响其正常的生长发育,严重时可导致植物枯萎而死。因此,控制重金属在污染土壤中弱酸提取态含量成为钝化修复的技术关键。

图3显示,几种对Cd、Pb有钝化效果的功能型肥料处理后的土壤中Cd、Pb的弱酸提取态含量比对照有所下降,在原土及Cd3/Pb500土壤中,添加1%的功能型氮、磷、钾肥可使弱酸提取态Cd含量分别比对照降低8.58%及5.77%,而Cd2/Pb250+1%P肥处理的Cd弱酸提取态比对照有所提高,这也造成了该处理条件下小白菜中Cd含量高于对照。由于不同污染程度土壤中Pb的弱酸提取态含量均较低,在施用功能型肥料前后弱酸提取态含量变化不太明显。

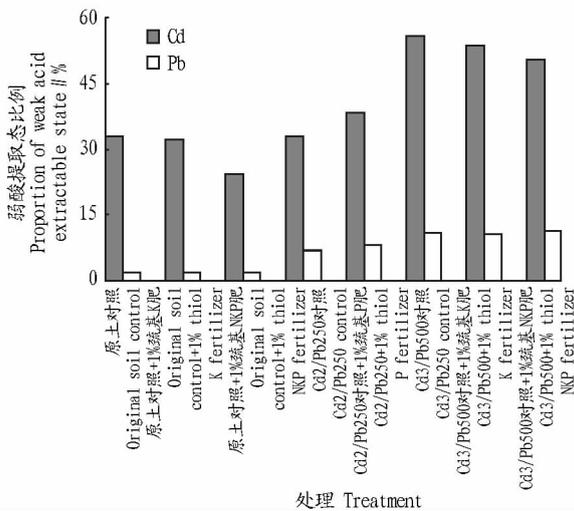


图3 功能型肥料对Cd、Pb在土壤中赋存形态的影响

Fig.3 Effects of adding functional fertilizer on existing form of Cd and Pb in soil

3 结论

该研究运用土壤重金属污染修复钝化剂和常用肥料制备了3种有土壤修复功效的功能型肥料,其具有一定的肥效,能够给土壤提供养分,同时对重金属Cd、Pb有较强的吸附能力。盆栽试验结果表明,功能型肥料能够不同程度地提高农作物的产量。部分功能型肥料对土壤中Cd、Pb有较好的钝化效果,针对土壤中不同程度的Cd污染,选择功能型钾肥或功能型氮、磷、钾肥混施,可取得较好的钝化效果;针对土壤中不同程度的Pb污染,选择功能型磷肥,可取得较好的钝化效果;针对土壤中Cd/Pb复合污染,选择功能型氮、磷、钾肥混施可取得最佳的钝化效果。功能型肥料对Cd的钝化作用主要是将土壤中重金属由活性态转化为较稳定的形态。

参考文献

- [1] 潘炎烽,谢华丽,周春晖,等. 吸附性矿物膨润土对肥料的控释作用初探[J]. 浙江工业大学学报,2006,34(4):393-397.
- [2] 李瑾丽,冯启明. 膨润土等几种多孔矿物/尿素缓释肥缓释效果比较研究[J]. 非金属矿,2008,31(3):40-41.
- [3] 李媛媛,刘文华,陈福强,等. 巯基化改性膨润土对重金属的吸附性能[J]. 环境工程学报,2013,7(8):3013-3018.
- [4] 李媛媛,董泳秀,刘文华,等. 巯基化膨润土对As³⁺的吸附解吸性能研究[J]. 环境保护科学,2015,41(1):104-108.
- [5] 赵秋香,黄晓纯,李媛媛,等. 蒙脱石-OR-SH复合体修复剂对重金属污染土壤中Cd的钝化效果[J]. 环境化学,2014,33(11):1871-1877.
- [6] 赵秋香,刘文华,冯超,等. 蒙脱石-OR-SH复合材料修复镉污染土壤的环境风险及时效性评价[J]. 环境化学,2015,34(2):1-6.
- [7] 甲卡拉铁,喻华,冯文强,等. 不同磷、钾肥对水稻产量和吸收镉的影响研究[J]. 西南农业学报,2009,22(4):990-995.
- [8] ZHU B,ALVA A K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength [J]. Soil science, 1993,155(1):61-65.
- [9] HARTER R D,NAIDU R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils[J]. Advances in agronomy,1995,55:219-264.
- [10] MIRETZKY P,FERNANDEZ-CIRELLI A. Phosphates for Pb immobilization in soils;A review[J]. Environmental chemical letters,2008,6:121-133.
- [11] 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]. Environment pollution,2008,152:184-192.
- [12] 陈世宝,朱永官. 不同含磷化合物对中国芥菜(*Brassica oleracea*)铅吸收特性的影响[J]. 环境科学学报,2004,24(4):707-712.
- [13] 丁永祯,宋正国,唐世荣,等. 大田条件下不同钝化剂对空心菜吸收镉的影响及机理[J]. 生态环境学报,2011,20(11):1758-1763.
- [14] TESSIER A,CAMPBELL P G,BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical chemistry,1979,51:844-851.
- [15] 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):1441-1453.