

# 一种重金属污染土壤改良剂的研究

熊亚红<sup>1,2</sup>, 冯梦龙<sup>1</sup>, 傅麒麟<sup>1</sup>, 冯宇翔<sup>1</sup>, 陈祖强<sup>1</sup>, 周建平<sup>1</sup>, 吴浩源<sup>1</sup>

(1. 华南农业大学理学院应用化学系, 广东广州 510642; 2. 华南农业大学生物材料研究所, 广东广州 510642)

**摘要** 为了降低粤北大宝山矿区周边种植区重金属污染土壤的植物毒害作用, 以不同条件下土壤中有效态铜、锌、锰含量作为评价指标, 依次采用单次-单因子法筛选出有效的改良剂原料, 采用  $L_{16}(4^5)$  正交试验研究了改良剂的最佳配方, 并进行了作物种植试验, 得到最适改良剂配方为 0.30% 熟石灰粉、0.20% 花生壳粉、0.20% 草木灰、0.02%  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , 玉米和油菜在改良土壤中的多项生长指标均较原土壤中的提高 30% 以上, 表明该改良剂能有效地降低土壤中重金属对农作物的毒害作用, 并且改良土壤以适于玉米和油菜生长。

**关键词** 重金属污染; 土壤改良剂; 正交试验; 作物

**中图分类号** S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)10-04362-03

## Study on a Modifier for Heavy Metal Contaminated Soil

XIONG Ya-hong et al (Department of Applied Chemistry, College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642)

**Abstract** In order to decrease the toxicity of the heavy metal contaminated soil on plant in the growing fields around Dabao mountain mine area of northern Guangdong Province, the exchangeable heavy metal concentrations of copper, manganese and zinc in soils were used as evaluation indicators of modification effect. The effective materials in the modifier were selected by one factor at one time and the formula of the soil modifier was studied by  $L_{16}(4^5)$  orthogonal experiment. The crop experiments were carried out with corn and rape. The results showed that the optimum formula of the soil modifier was 0.30% white lime powder, 0.20% peanut shell powder, 0.20% plant ash and 0.02%  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  and the multiple parameters for these two crops growth were enhanced over 30% in the improved soil than those in the original soil. So this modifier could reduce the toxicity of heavy metals on crops effectively and the improved soil was suitable for crop and rape growth.

**Key words** Heavy metal pollution; Soil modifier; Orthogonal experiment; Crop experiment

目前重金属对土壤的污染日趋严重。开采完的矿山和废弃污水的排放对土壤造成严重污染。重金属在土壤中不可被微生物分解, 但可被植物和其他微生物富集, 从而对生物产生刺激和生理毒性。这不但影响植物生长发育以及产量、品质, 而且通过食物链对人类身体健康造成伤害, 甚至长期暴露在外的污染土壤中的重金属会对附近居民有致癌的风险<sup>[1]</sup>。

广东韶关市翁源县大宝山的矿产开发使周边 83 个自然村受到严重污染, 成为皮肤病、肝病、癌症(尤其是食道癌)的高发区<sup>[2]</sup>。在对污染土壤的研究上已不能止步于预防, 而要着重于治理。研究受污染土壤的修复方法是目前的重要工作。土壤修复是指利用物理、化学和生物的方法转移、吸收、降解和转化土壤中的重金属, 使之降低到可以接受的标准, 满足土地利用类型的要求<sup>[3]</sup>。化学固化/稳定化法处理可使土壤中的重金属污染物变为低溶解性、低毒性及低移动性的物质, 以减少有害物潜力<sup>[4]</sup>。这种方法廉价、实用, 已被广泛用于重金属污染土壤的修复中<sup>[5]</sup>。笔者针对粤北大宝山矿区周边种植区的重金属污染土壤, 选用一些生活废弃物和廉价的化学试剂来达到固定重金属、改良和修复土壤的效果, 采用正交试验方法获得重金属污染土壤改良剂的最佳配方, 并通过种植粤北地区常见农作物玉米和油菜来检验土壤改良效果。研究结果不仅对治理金属矿区周边的重金属污染土壤适用, 而且对类似的生态退

化、环境污染土地和荒山荒坡等边缘化土壤的治理也具有一定的参考和借鉴价值。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器与试剂** AA-6300C 型火焰原子吸收光谱仪, 上海圣科仪器设备有限公司; DYF-300 型高速粉碎机, 温岭市林大机械有限公司; SPXV250I-G 型微电脑光照培养箱, 上海博迅实业有限公司; LRH-70 生化培养箱, 上海一恒科学仪器有限公司。

供试玉米和油菜种子购自广州市种子分公司; 碳酸钙粉和熟石灰粉购自广州市建材市场; 草木灰, 由华南农业大学试验田收获的稻草燃烧后制得; 花生壳粉和核桃壳粉, 由市售花生和核桃去仁后粉碎制得; 炭灰, 为市售木炭燃烧后的灰烬; 其他化学试剂均为国产分析纯试剂。

**1.2 土壤样品的处理** 土壤样品采自大宝山矿区翁源新江镇种植区, 由华南农业大学资源与环境学院提供。从土壤样品中拣出石块和一些残杂物, 在室内风干后, 磨碎, 过 100 目 (0.15 mm) 尼龙筛, 最后装入塑料袋, 备用。采用  $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{HClO}_4$  消解体系 (GB/T17138-1997) 和火焰原子吸收光谱仪, 测得土壤样品中  $\text{Cu}$  451.8 mg/kg、 $\text{Mn}$  648.5 mg/kg、 $\text{Zn}$  314.5 mg/kg、 $\text{Pb}$  120.3 mg/kg、 $\text{Cd}$  1.01 mg/kg。与国家土壤二级标准相比, 该土壤中重金属含量均超标。

**1.3 改良剂原料的选择** 将 6 种已经选用的原料包括碳酸钙粉 (0.5 g)、熟石灰粉 (0.5 g)、花生壳粉 (1.5 g)、核桃壳粉 (1.5 g)、草木灰 (1.5 g)、炭灰 (1.5 g) 分别加入装有 300 g 土壤样品的塑料碗中, 混匀, 并作无改良剂的空白试验。向每份样品中分别加入 45 ml 水搅拌均匀, 用保鲜膜密封, 平衡 14 d, 期间每隔 4、5 d 搅拌 1 次。土壤有效态重金属含量的测定采用  $\text{MgCl}_2$  提取法, 即取上述潮湿土壤 10 g, 加入 1.0

**基金项目** 国家林业局项目 (2011-4-75); 华南农业大学“211 工程”重点学科建设项目 (2009B010100001)。

**作者简介** 熊亚红 (1976-), 女, 湖北麻城人, 讲师, 博士, 从事生物无机化学方面的研究, E-mail: xiongyahong@scau.edu.cn。

**收稿日期** 2013-03-01

mol/L MgCl<sub>2</sub> 水溶液 20 ml 浸泡 4 h, 过滤得滤液, 采用火焰原子吸收光谱仪检测滤液中的 Cu、Mn、Zn、Pb、Cd 5 种重金属的含量。平行试验 3 次, 取平均值。平行样测定含量相对平均偏差均低于 5%。

**1.4 改良剂配比的优化** 选择出适合的 3 种原料, 再辅加螯合剂 Na<sub>2</sub>EDTA, 采用 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交试验设计表 1、2 研究改良剂中各组成的配比, 以土壤中 Cu、Mn、Zn 的有效态重金属含量作为改良效果评价指标, 其中空白列为误差、各阶交互作用列。平行试验 3 次, 结果取平均值, 相对平均偏差均低于 5%。

表 1 因素水平 %

水平	A (花生壳粉含量)	B (草木灰含量)	C (熟石灰含量)	D (Na <sub>2</sub> EDTA 含量)
1	0.2	0.2	0.05	0.02
2	0.5	0.5	0.10	0.05
3	0.8	0.8	0.20	0.10
4	1.0	1.0	0.30	0.20

表 2 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交试验设计

序号	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

**1.5 作物种植试验** 称取 6 份 900 g 土壤, 其中 3 份土壤均按改良剂配方加入改良剂, 将浸泡发芽均匀的玉米种子种入未改良和改良土壤中, 每份土壤中种植 3 棵玉米苗。种植 20 d 以后, 测量植株的叶、根、茎的长度, 以此作为评价土壤改良剂实际效果的指标。采用同样的作物种植试验, 研究油菜苗在改良和未改良土壤中的生长状况, 以植株的叶长、叶宽及根长作为评价指标。取测量数据平均值作为相应试验结果, 相对平均偏差低于 5%。

## 2 结果与分析

**2.1 改良剂原料的选择** 化学固定技术中常用的改良剂有无机改良剂和有机改良剂。Kumpiene 等<sup>[6]</sup>研究了这 2 类改良剂的常用原料。该研究选择多种原料用于土壤改良。从表 3 可以看出, 比空白的  $c_{Cu}$  低的有熟石灰粉、核桃壳粉、草木灰、炭灰, 比空白的  $c_{Mn}$  低的有碳酸钙粉、熟石灰粉、花生壳粉、草木灰, 比空白的  $c_{Zn}$  低的有碳酸钙粉、熟石灰粉、花生壳粉、草木灰、炭灰。由于土壤中有效态 Cd 和 Pb 的含量极其

微小, 低于仪器的检测限, 无法准确测量出来, 在后续试验中不再测定这 2 个指标。

表 3 不同改良剂原料处理后土壤中 5 种有效态重金属含量

原料	$c_{Cu}$	$c_{Mn}$	$c_{Zn}$	$c_{Cd}$	$c_{Pb}$
碳酸钙粉	5.46	0.004 37	0.013 6	nd	nd
熟石灰粉	0.248	2.41	0.099 8	nd	nd
核桃壳粉	0.077 3	104.00	0.528	nd	nd
花生壳粉	0.920	0.227	0.245	nd	nd
草木灰	0.299	1.19	0.022 5	nd	nd
炭灰	0.062	34.7	0.161	nd	nd
空白	0.310	10.9	0.282	nd	nd

注: nd 为未检出, 表示测定值低于检测限。

从表 3 还可以看出, 虽然碳酸钙粉对 Mn 和 Zn 的处理效果非常出色, 但对 Cu 的处理不理想, 反而比空白中的要高很多, 而熟石灰粉对这 3 种重金属的处理都有明显的效果, 综合来看熟石灰粉对这些重金属的固定效果比碳酸钙粉好; 花生壳在处理上述 3 种金属中只对 Cu 的处理显现出不好的效果, 而核桃壳对 Mn 的处理效果相当差, 对 Zn 的处理也不好, 比较而言, 花生壳粉比核桃壳更适合作用于该土壤的改良; 草木灰对 3 种金属都有效果, 而且对 Mn 和 Zn 都有良好的固定效果, 而炭灰在处理 Mn 时效果非常差, 总体来说草木灰对这 3 种重金属的固定效果强于炭灰。

马利民等<sup>[7]</sup>认为, 对于被 Zn、Cu 和 Ni 污染的土壤, 混合药剂对重金属污染物的固定效果最佳。通常无机-有机复合改良剂对土壤重金属的固定效果强于单一型的<sup>[8]</sup>。综上所述, 选择改良剂的复合物组成包括无机原料熟石灰粉、有机原料花生壳粉和草木灰, 另可添加少许重金属螯合剂 Na<sub>2</sub>EDTA。

**2.2 改良剂的配比** 在一定范围内改变 4 种原料的加入量, 通过 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交试验, 得到试验结果见表 4。分别针对评价指标  $c_{Cu}$ 、 $c_{Mn}$  及  $c_{Zn}$  计算其相应的  $k$  值和极差 ( $R$ ) (表 5), 其中  $k$  值为同一因素下同一个水平的试验结果均值,  $R$  大小反映因素对试验的影响主次顺序,  $R = \max(k) - \min(k)$ 。

表 4 正交试验结果

序号	A	B	C	D	E	$c_{Cu}$	$c_{Mn}$	$c_{Zn}$
						mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	1	1	1	1	1	0.215	41.400	9.820
2	1	2	2	2	2	1.290	13.400	2.580
3	1	3	3	3	3	9.610	0.041	0.340
4	1	4	4	4	4	8.720	0.026	0.426
5	2	1	2	3	4	0.860	40.700	8.530
6	2	2	1	4	3	1.800	76.400	21.300
7	2	3	4	1	2	6.070	0.038	0.131
8	2	4	3	2	1	5.930	0.060	0.201
9	3	1	3	4	2	4.530	1.880	0.906
10	3	2	4	3	1	6.350	0.076	0.129
11	3	3	1	2	4	0.198	43.500	19.100
12	3	4	2	1	3	0.260	17.500	7.980
13	4	1	4	2	3	6.690	0.100	0.361
14	4	2	3	1	4	5.060	0.169	0.718
15	4	3	2	4	1	1.150	113.000	15.800
16	4	4	1	3	2	0.432	117.000	15.200

表5 正交试验极差分析结果

项目	指标	A	B	C	D	E
$c_{Cu}$	k1	4.96	3.07	0.661	2.90	3.41
	k2	3.67	3.63	0.890	3.53	3.08
	k3	2.83	4.26	6.280	4.31	4.59
	k4	3.33	3.84	6.960	4.05	3.71
	R	2.13	1.18	6.300	1.41	1.51
$c_{Mn}$	k1	13.70	21.00	69.600	14.80	38.60
	k2	29.30	22.50	46.200	14.30	33.10
	k3	15.70	39.10	0.538	39.50	23.50
	k4	57.60	33.60	0.060	47.80	21.10
	R	43.90	18.10	69.500	33.60	17.50
$c_{Zn}$	k1	3.29	4.90	16.400	4.66	6.49
	k2	7.54	6.18	8.720	5.56	4.70
	k3	7.03	8.84	0.541	6.05	7.50
	k4	8.02	5.95	0.262	9.61	7.19
	R	4.73	3.94	16.100	4.95	2.79

由表4可知,以 $c_{Cu}$ 和 $c_{Mn}$ 作为评价指标时,影响土壤改良效果的因素顺序均为 $C > A > D > B$ ;以 $c_{Zn}$ 作为评价指标时,影响土壤改良效果的因素顺序均为 $C > D > A > B$ 。由于该研究考察指标为土壤中有效态重金属含量, $k$ 值应越低越好。有利于减少Cu、Mn、Zn溶出的改良剂的最佳配比条件为 $C_1A_3D_1B_1$ 、 $C_4A_1D_1B_1$ 、 $C_4D_1A_1B_1$ 。考虑到该次正交试验是一个多指标的试验,其最终改良剂配比要综合考虑3种重金属含量的结果,因此因素C应取 $C_4$ (0.3%)水平,因素A应取 $A_1$ (0.2%)水平。

由于正交试验的极差分析精度较差,判断因素的作用时缺乏一个定量的标准,应进一步对正交试验的测定结果进行方差分析,置信度 $\alpha = 0.05$ ,可查阅 $F$ 分布表得出 $F$ 临界值。该试验各因素的自由度均为3,因此 $F$ 临界值均为9.28。分

别针对评价指标 $c_{Cu}$ 、 $c_{Mn}$ 及 $c_{Zn}$ 进一步对正交试验的测定结果进行了方差分析。对于这3个评价指标,在A、B、C、D这4个因素中,均是因素C(熟石灰粉含量)对改良效果存在统计学差异,而因素A、B、D 3个因素均无显著性差异。因此,在试验范围内,A、B、C、D 4个因素之间不存在各阶交互作用。综合极差分析和方差分析结果,可以得出改良剂最佳配比为 $C_4A_1D_1B_1$ ,即0.3%熟石灰粉、0.2%花生壳粉、0.2%草木灰、0.02%  $Na_2EDTA$ 。

将原土壤样品经此最佳配方的改良剂处理后测得有效态 $c_{Cu}$ 、 $c_{Mn}$ 及 $c_{Zn}$ 分别为5.380、0.019及0.113 mg/kg。与未经改良处理的相应数据相比, $c_{Mn}$ 和 $c_{Zn}$ 降低幅度分别高达99.8%和59.9%,Cu的溶出量有明显增加,但从这3种金属的总溶出量来看,总溶出量下降幅度达52.1%。

**2.3 作物种植试验** 尽管Cu、Mn、Zn是植物生长发育不可缺少的元素,但当它们过量时对植物具有明显的毒害作用,尤其是对植物的根、叶部损伤严重<sup>[9-10]</sup>。为了反映土壤改良前后溶出的重金属对植物生长的影响,将土壤样品按照上述最佳配比加入改良剂进行改良,并且进行玉米和油菜种植试验,种植20 d后测定植株的一些生长指标。从图1可以看出,种植在改良土壤中的玉米的生长状况普遍好于在未改良土壤中的,其中茎长、叶长、根长分别增加约39%、50%、32%。油菜在改良土壤中的生长情况明显好于在未改良土壤中的,其中叶长、叶宽、根长分别增加约44%、42%、45%。该试验结果表明,土壤经改良处理后,由于有效减少了重金属溶出量,植物的根、叶的生长发育得到明显改善。

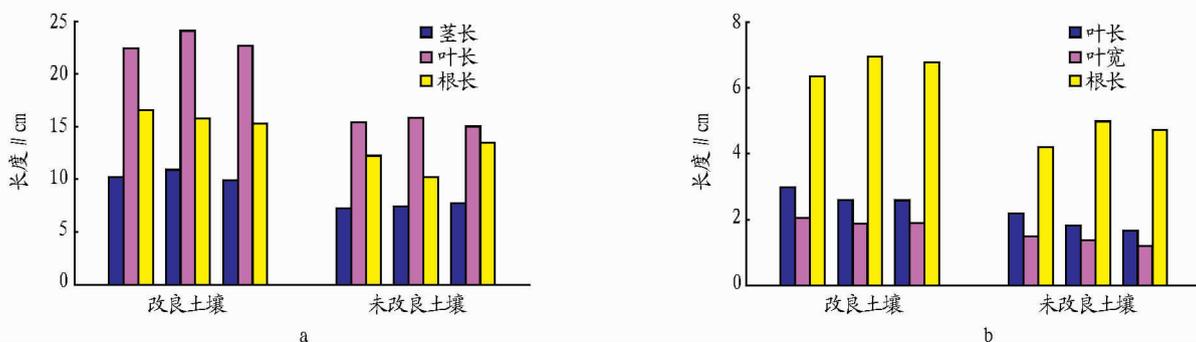


图1 土壤改良对玉米(a)和油菜(b)生长的影响

### 3 结论

该研究针对大宝山矿区周边种植区重金属污染土壤,得出一个能有效降低土壤中重金属的溶出量的改良剂的最佳配方,为0.3%熟石灰粉、0.2%花生壳粉、0.2%草木灰、0.02%  $Na_2EDTA$ 。改良后的土壤明显减轻了重金属对农作物生长的毒害作用,适于玉米和油菜作物的生长。

### 参考文献

- [1] 任旭喜. 土壤重金属污染及防治对策研究[J]. 环境保护科学, 1999, 25(15): 30-33.
- [2] 刘奕生, 高怡, 王康玮, 等. 广东消化道恶性肿瘤高发村的病因学研究[J]. 中国热带医学, 2005, 5(5): 1139-1141.
- [3] 刘红樱, 谢志仁, 陈德友, 等. 成都地区土壤环境质量初步评价[J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 297-303.

- [4] YAGI T. Chemical fixation of bivalent copper by granulation in an aqueous solution[J]. J Solid Waste Technol Manage, 1999, 26(2): 45-49.
- [5] 李顺, 史忠诚, 赵玉龙. 场地土壤重金属污染及其修复技术研究现状[J]. 环境研究与监测, 2009, 22(1): 43-47.
- [6] 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.
- [7] 马利民, 唐燕萍, 陈玲, 等. Zn, Cu 和 Ni 污染土壤中重金属的化学固定[J]. 环境化学, 2009, 28(1): 86-88.
- [8] 陈寒松, 刘丽娜, 黄巧云, 等. 堆肥修复土壤金属污染研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2008, 14(6): 898-904.
- [9] 李德明, 郑昕, 张秀娟. 重金属对植物生长发育的影响[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(1): 74-75.
- [10] 张西科, 张福锁, 毛达如. 植物镉中毒研究进展[J]. 土壤学进展, 1994, 22(5): 13-21.