

文章编号：0254- 5357 （2010 ）02- 0131- 05

AB「dtp＜取法在重金属污染土壤修复模拟 试验中的应用可行性

陈燕芳，刘晓端：谭科艳

（H家地质实验测试中心，北京100037）

摘要：将碳酸氢鞍一二乙三胺五乙酸（WDTg規取重金属生物有效态的方法应用于重金属污染土壤 修复的模拟试验中，该土壤的污染元素主要是铜、锌和镉，试验所用修复材料是钠化膨润土。研究表明，

WDTR龊取法具有很好的稳定性，而且能准确指示铜、锌、镉元素在土壤中的有效态含量，同时 AI—DTEW 土壤中铜、锌、镉元素的提取率也适用于模拟试验中修复效果的平行对比。3DIR提取 法在重金属污染土壤修复模拟试验中的应用是可行的。

关键词：碳酸氢鞍一二乙三胺五乙酸；生物有效态提取；铜；锌；镉；钠化膨润土; 土壤修复 中图分类号：*0652* 351. 93 文献标识码：A

The APPlication Feasibility of AB-DTPA Extraction p Romediation

Simulation ExPertnents ofHeavyM etalContam patej Soils

CHEN Yam 扭喋 LIU Xiactduarf ? K^Yan

（NaWnalResearch Center fDrGeoanaysjs Beijing 100037 Chha）

Abstract Ji ihis smdy ammonjini bicarbonat^diei^ylenetrian jie pentaacetic acid（ AB-DTTA） was applied 10 extract bi°availabiliiy °f heayy metals 讥 rmejiation sjnulation e^erinents of heavy contsm jiatej soils

The con tan jiated elanents were Cu Zn and Cd The i^ejiation material usej 讥 ihis smdy was N b en ion ite The smdy shewed lhatAB-DTTA extractionmeihod was stable and could accurately hdicate bioavailabiliiy contents of Qu Zn and Cd 讥 soil The extraction rate of Qu Zn and Cd 讥 soil wilh AB-DTTA was appropriate *pr* 1he parallel ccmpamtion of ranediation effect in sinulation experjnents AB-DTFA extraction me^oj can be applied 10 i^e ^mediation sjuulation e^erjnents of heavy metal con tan jnated soil

K ey words ammonitm b icarbonat^ d ieihY lenetriam jie pen ^acetic acjd（ AB-DTFA）； bi°availabiliiy extraction coppex zjic ca（Jn jtm N^benioni甲 soil irniediatjon

收稿日期：2010-02-0^修订日期：2010-03-04

基金项目：国家科技支撑计划项目《村镇空间规划与土地利用关键技术研究〉厅课题《村镇污染土地生物修复技术 应用试验研究》资助（2006BAj［）5A）8）；国家科技支撑计划项目《区域规划与城市土地节约利用关键技 术研究〉厅课题《城市废弃工矿区土地再利用技术研究》资助（2OO6BA）4 0D7）；科技部基本科研业务费 项目资助——铜陵矿区土壤镉污染治理技术方法研究（2009CSQ7）

作者简介：陈燕芳（1985—）,女，浙江上虞人，硕士研究生，从事环境地球化学研究。

E-mail yfchen 7@ s迪 ccm

通讯作者：刘晓端（1951-）,女，北京人,研究员，从事环境地球化学研究。Email linxiaojuar® sina ccm

2010 年

利用黏土矿物修复重金属污染土壤，是一种有 效的土壤原位修复技术。黏土矿物具有强大的离 子交换能力和表面吸附能力，可以有效地吸附、固 定土壤中的重金属，降低重金属在环境中的迁移， 减少植物体对重金属的吸收，是一种高效、经济、 环保型的土壤修复材料口―刃。

为使黏土矿物有效地应用于重金属污染土壤 的修复中，本项目组针对安徽铜陵铜矿周边的重金 属污染土壤，开展了黏土矿物修复机理和应用研究 的室内模拟试验。因为是原位修复，作为修复剂的 黏土矿物始终存留在土壤中。为了评定土壤中的 重金属有效态含量，并检测修复效果和比较不同处 理方案之间的效果差异，需要选择一种合适的土壤 中重金属元素有效态的浸提剂。碳酸氢鞍一二乙 三胺五乙酸（A^DIRV）是一种土壤中多元素的 有效态提取剂［10］ o本研究旨在探讨AB— DTE噓 取有效态法在黏土矿物修复重金属污染土壤模拟 试验中应用的可行性。

1 AE—DTP丿提取方案

2DTRZ提取剂是一种组合试剂，其组成为 1 mo|/L NB^HOQ — 0. 005 mokL DTEA（ FH = 7. 6X对于中性和碱性土壤，提取剂中 円通过 离子交换形式提取阳离子（如Na坷口一些微量元 素）。DTRA通过络合作用提取 比Cu Zn Ph Cd 等重金属元素;提取剂中的HOQ在振荡过程中 转化为 W与土壤溶液中非沉淀形式的 C¥（PQ）2化合物中的C計生成沉淀并释放出其 中的pq-o同样原理，hcq-也可以释放出 MgQ-、BQ-、A0-、S<T等含氧酸根阴离子，而 这些阴离子恰好是相应元素的生物有效形态。这 种组合提取剂既满足对重金属阳离子的提取，又满 足对以含氧酸根阴离子存在、对生态环境有重要意 义的元素的提取口

AUDTR惟为黏土矿物修复重金属污染土 壤模拟试验中使用的土壤多元素有效态提取剂， 必须满足3个要求：①能准确地衡量土壤中重金 属的有效态含量;②经过试验和计算，既能得到提 取剂浸提出的土壤中残留重金属的有效态含量，比 较修复效果的差异，又能区分出浸提剂提取出的黏 土矿物已吸附的重金属含量；③具有稳定的浸提 能力，适合用于多组平行实验的对比。

汤丽玲等m用不同地区的土壤样品，包括不 同酸碱性、不同质地、不同污染水平的土壤，在6个 不同单位的实验室对Cu Zn Cd Pb C等10种重 金属元素进行了 AU DIE龊取试验，发现各元素 的提取结果都具有比较好的重现性，说明 2DIB炸为有效态提取剂，具有良好的稳定 性，能够稳定指示研究区一系列重金属土壤污染修 复模拟试验的效果差异。

AU DIE魏取法是否满足可行性条件中的 ①和②这两个要求,是本文讨论的重点。

2实验与结果讨论

**2. 1**实验样品和测试重金属元素

选用安徽省铜陵市凤凰山尾矿坝的重金属污 染土壤及植物样品。该区经土地复垦后，虽然已经 开始种植蔬菜等作物，但土壤和蔬菜样品分析测试 结果显示，该区仍然存在Cu Zn Cd等元素的污 染，需要采取适当的方法进行修复。根据研究区土 壤的理化性质，实验选用钠化膨润土为修复用黏土 矿物,土壤的圧堆7. 0〜& Q符合2DTR幌取 法适用的条件。

**2.2 AE—DTP**丿对重金属元素的提取效果

土壤元素有效态的含量受浸提剂种类和酸度影 响较大⑴—巴如浸提剂HA啲提取量相对较小。为 了更明显地对比修复模拟过程中各处理方案的效果 差异，使用的有效态浸提剂需要具有较高的元素提取 率 阮素有效态提取量与其在土壤中全量的比值**1 2.2.1**污染土壤铜锌镉的全量

在凤凰山尾矿坝耕作土壤周围，均匀布点，采 集表土 7份，用HNQ-HC^HF-HCQ四酸溶 解样品，用等离子体发射光谱法（灯一AES）和 等离子体质谱法（CP-MS）［13］测定样品中主要污 染元素Cu Zn C曲勺全量。

表1数据显示，除举点位的*Z^n* Cd 7%位 的C耶口 Z矽卜，其他点位的Cu Zn Ccfe元素含量 均不同程度地高于GB15618- 1995壤环境质 量标准〉》⑷三级土壤标准。三级土壤标准是保障 农林业生产和植物正常生长的土壤临界值。

**2. 2. 2**相应植物样品中铜锌镉的含量

采集在上述7个点位的土壤上种植的小白菜样 品，用压力消解罐法（HNQ +耳Q ）消解样品，多元 素分析法（EF^AE^n EF^MS13］步则定样品中主 要污染元素Cu Zn C曲勺含量。

表2数据显示，参照GB18406 1—2001侬产品 安全质量无公害蔬菜安全要求〉W GB 15199— 1994〈〈食品中铜限量卫生标准»［16］、GB13106- 1991 《食品中锌限量卫生标准》口"，样品中CQ Cd元素 含量均不同程度地高于安全限值馄重1

中，用纯水定容，摇匀［罔。

取1 mLh述制备的溶液，用纯水稀释至20 用丈―MS去测定Cu Z怖C博元素含量， 得到土壤中3种重金属元素的有效态含量，结果见 表3o

表1铜陵矿区土壤样品中CQZQCd元素全量

Table] The whole contents of Qu Zn and Cd soil samples

of Tong 1 讥g mjnjng area

表3 AE—DTP丹寸土壤中Cu Zn Cd<效态的提取量

Table 3 The bioavailabili^ contents of Qi Zn and Cd in soil

sampleswi^ AB-DTPA extraction

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 点位 | %/（mg。kr1） | | |
| Cu | Zn | Cd |
| 严 | 1117 | 947 | 7. 02 |
| 2^ | 1410 | 1025 | 11. 2 |
| 3 二 | 3051 | 2291 | 27. 4 |
| 4 二 | 626 | 131 | 0. 95 |
| 5 二 | 1673 | 876 | 7. 02 |
| 6 = | 1858 | 1461 | 14. 5 |
| 7# | 349 | 347 | 6. 53 |
| 国标匚级土壤标准） | 400 | 500 | 1. 0 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 点位 | %/（mg。kr1） | | |
| Cu | Zn | Cd |
|  | 211 | 135 | 2 59 |
| 2二 | 437 | 176 | 3. 53 |
| 3二 | 818 | 322 | 5. 77 |
| 4\* | 105 | 13. 4 | 0. 13 |
| 5千 | 358 | 148 | 1. 61 |
| 6片 | 494 | 252 | 5. 07 |
| *7#* | 113 | 61. 3 | 2 53 |

表2铜陵矿区蔬菜样品中Cu Zn Cd元素含量

Tab 1^2 The contents of Qu Zn and Cd 讥 vegetable samples

ofTongl讥gm 讥讥g area %/（mg。）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | Cu | Zn | |  | Cd |
|  | 干重 | 湿重 | 干重 | 湿重 | 干重 | 湿重 |
| *1#* | 158 | 11. 1 | 266 | 18. *6* | 4.26 | 0. 30 |
| *£* | 281 | 19. 6 | 213 | 14. 9 | 4. 41 | 0. 31 |
| 3^ | 264 | 1& 5 | 267 | 1& 7 | 4. 73 | 0. 33 |
| 4 二 | 104 | 7. 28 | 63. 7 | 4. 46 | 0. 58 | 0. 04 |
| 5千 | 163 | 11. 4 | 105 | 7. 33 | 1. 39 | 0. 10 |
| 6 二 | 142 | 9. 94 | 198 | 13. 8 | 3. 18 | 0. 22 |
| *于* | 59 | 4. 13 | 80. 7 | 5. 65 | 2 28 | 0. 16 |
| 蔬菜安全 限值 |  | <10 |  | <20 |  | <0. 05 |

**2.2.3**污染土壤中铜锌镉有效态的含量

用WDIB腿取法提取上述7个污染土壤 中Cu Zn C葩效态含量。

试剂:配制inwpLZDTR豁液,用迥。 H 01 周节ffl=7. 6现配现用。

操作步骤:称取粒度0. 074吶（200目为勺污染 土壤样品10.0 §置于150皿碌乙烯塑料瓶中，加 50 mL AB— DIP^提剂，在 田4 琢浴恒温振荡 器险坛市荣华仪器制造有限公司）上调节温度至 （25 £）弋中档速度，回旋振荡30皿迎倒入离心管 中，以4000刃山喘心10皿申用中速滤纸干过滤后 吸取25 mi滤液于烧杯中，小心加入5 mL8 mokL HNQ,加热煮沸2 mi円令却后移入50 m略量瓶

**2.2.4** 2 DTf坎寸土壤中重金属元素的提取率

将AB「DTR/对土壤中Cu Zn C£元素的提 取量与土壤中三元素的全量进行比值计算，得到提 取率。表4数据显示，Cu Zn Cd0勺提取率均达到 15%以上；C啲平均提取率为24. 8%, Z啲平均 提取率为15. 4%, C啲平均提取率为2& 5%，说 明 EDIW土壤中重金属元素Cu Zn Cdft有 较大的提取量和提取率，能够较为明显地表现出试 验中一系列对比处理的效果差异。

表4 AE—DTP/对土壤中Cu Zn Cd元素的提取率

Table 4 The extraction rate of Qu Zn and Cd 讥 soil samples

with AB-DTRA

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 点位 | 提取率/% | | |
| Cu | Zn | Cd |
|  | 18. *9* | 14. 3 | 36. 9 |
| *r* | *31. 0* | 17. 2 | 31. 5 |
| *v* | 26. 8 | 14. 1 | 21. 1 |
| 4 二 | 16. 8 | 10. 2 | 13. 7 |
| 5 = | 21. 4 | 16. 9 | 22 9 |
| 6二 | 26. 6 | 17. 2 | 35. 0 |
| *V* | 32 4 | 17. 7 | 3& 7 |
| 平均值 | 24. 8 | 15. 4 | 2& 5 |

**2.3**相关性分析

**2.3.1** 土壤中重金属的A—DTP/提取量与全量 土壤中重金属元素的有效态主要包括水溶态、 交换态、酸溶态、螯合态等"—20】。元素有效态的含

2010 年

量与其在土壤中的全量具有一定的相关性。 AB—DTP唯为一种可行的有效态提取剂，提取出 的土壤重金属有效态必定与元素全量有相关性。 将试验的7个点位样品中Cu Zn Cc|勺 提取量与其全量作相关性分析，结果表明，Cu Zn

Cefe元素的3DTR醍取量与全量的相关系数 分别为0. 97、0. 98、0. 92均达到0. 9以上，表明

Cu Zn Cd04j 2 DIP龊取量与其在土壤中的全 量相关性显著。

**2.3.2** AUDE提取量与蔬菜中相应元素含量

土壤中重金属有效态含量即为其能被生物吸 收利用的形态含量少—绚，因此元素在蔬菜中的含 量可以反映其生长土壤中元素有效态的水平， 2DTH的提取量应与对应点位的蔬菜中元素 含量具有较好的相关性。为此，将土壤中重金属的 3DTR/提取量与蔬菜中相应元素含量进行相 关性分析，结果表明，Cu Zn Cd三元素的 WDTRZ提取量与蔬菜中相应元素含量的相关 系数分别为0. 83、0. 82、0. 85均达到0. 8以上，表 现出CQZQCct勺2DTR號取量与蔬菜中相应 元素含量有良好的相关性。

以上相关性分析结果表明，土壤中Cu Zn Cd 的 ZDIB艇取量与土壤中相应元素全量的相 关系数均大于0・9与蔬菜中重金属含量的相关系 数均大于0. 8都呈现较好的相关性，说明 A^DTR號取法可以准确地指示Cu Zn Cefe元 素在土壤中的生物有效态含量。

**2.4**解析研究

用钠化膨润土修复重金属污染土壤的过程中， 钠化膨润土是存留在土壤中的。若要准确评价 AB— DTP/的提取效果，就必须进行AB— DTP您寸 黏土矿物中已吸附重金属离子的解析研究。

**2. 4. 1**钠化膨润土中铜锌镉本底含量

将修复用的钠化膨润土研磨至粒度小于 0. 074 吨（200 目》用 HNQ- HC— HF- HCQ 四酸溶解样品，UP—AE$去和UP—MR去u测 定样品中Cu Zn 全量。结果显示，钠化膨润 土中Cu Zn Cd的本底全量分别为5 16

m^k?0. 099皿矽相对于污染土壤中重金属元 素高于三级限值的全量水平，此本底含量可以忽略 不计，能够安全地用作修复剂材料，不会对本研究 的实验结果产生影响。

**2. 4. 2**制备吸附重金属离子的黏土矿物

-134 -

根据凤凰山土壤中Cu Zn Cc|勺有效态含量， 分别取适量的500卩矽mL的Cu标准溶液、500 yg/m喲Z晰准溶液、2卩&/皿14勺C卧示准溶液， 加入到3份钠化膨润土中，静置3天，使矿物充分 吸附重金属离子，达到平衡,制备出3种各吸附有 一种重金属元素的钠化膨润土。

**2. 4. 3**钠化膨润土中重金属元素全量分析

将经过静置3天吸附的样品，用恒温鼓风干燥 烘箱在55 °C低温烘干，研磨至0. 074 （200

目）。用HNQ-HC^HF-HCQ四酸溶解，CP -AE导去和fP—MR去m测定3份样品中重金 属全量。结果见表5o

**2. 4. 4 WDW**取钠化膨润土中的重金属元素

配制提取剂，提取2 4. 2节中制备 的3份钠化膨润土中的Cu Zn CQ提取方法同 2 2.玮,提取量见表5。

表5 A—DTP0寸钠化膨润土中已吸附重金属离子提取率 Table5 The extraction rate of heavy metal jons ajsoibed bY Na-ben tonite wi^ AB-DTPA

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 点位 |  | k旷i) | - 提取率*队* |
| 提取量 | 全量 |
| Cu | 45. 5 | 147. 5 | 30. 80 |
| Zn | 42 7 | 173. 6 | 24. 60 |
| Cd | 0. 143 | 0. 91 | 15. 70 |

研究中发现，DTf暇提剂对钠化膨润土 中已吸附的Cu Zn C＜在一定的解析作用；但因 为本研究用AU DIE號取土壤中重金属的有效 态含量，更主要是用来进行各处理方案效果的平行 比较，而非修复效果的标准评定。因此，这个程度 的解析率还是表明 2DIB侑呂使钠化膨润土保 持对各重金属元素的稳定吸附。用AB—DIE噓 取修复后的土壤，不会致使土壤中存留的修复剂中 的已固定离子大量释放解析，能够较为客观地反映 修复后土壤中各重金属元素的有效态含量，检验修 复效果，并进行各处理方案效果的平行比较。

**3**结语

2DIP侑餉多稳定而准确地提取土壤样品 中CQ ZQ C曲勺有效态含量，是一种较好的有效态 提取剂。它对土壤中Cu Zn Ccfe种重金属元素 具有较合适的提取率，其有效态提取量能较好地指

示一系列模拟试验中平行试验的效果差异，基本符 合修复试验研究中所需提取剂的要求。研究表明， 虽然AUDTEW修复后土壤中存留的黏土矿物 存在一定的解吸附作用，但不会影响模拟试验研究 中的效果比对。因此，2DTR醍取有效态法应 用于凤凰山重金属污染土壤修复模拟试验研究中 是可行的。

**4**参考文献

1. 郝秀珍，周东美，薛艳，陈怀满.天然蒙脱石和沸石 改良对黑麦草在铜尾矿砂上生长的影响[j.土壤 学报,2005 42 (3 )： 434-439.
2. 杨秀红，胡振琪，高爱林，朱永管.钠化改性膨润土 对Cd+的吸附研究[j.环境化学，2004 23 (5 )： 506—509.
3. Terzano 耳 SPagnuop M Medici - Dorrine *当* Janssens 0 Ruggieio £ Microscopic s讥g]e particle characterization of zeolites syrnhesizej 讥 a soil Polluted by copper or cajm ium and treated wilh coal f]y ash [J. APPlied CM Science 200^ 35： 128~13 &

[4j Gworek 打 The effect of zeolites on copper uptake bY Plants grcw^ig jn contaminated soils^ Jj. Journal of Inclusion Phencmena and Molecular Recognition 讥 Chan isuy 1993 15： 1-7.

1. Lanbi^ HanonRE W ieshammer Q McLaughlinM

J S E Assessnent of use of industrial

byproducts to ranejiate a copper and Arsenic\_ contan讥ated soil [ J]. Jouma 1 of Enviioimental Quality2004 33： 902-910.

1. 胡振琪，杨秀红，张迎春.重金属污染土壤的粘土矿 物与菌根稳定化修复技术[M].北京:地质出版社， 2006： 15-17.
2. 朱江，周俊，邹爱红.粘土矿物对金属镉的吸附与解 吸研究[J.安徽地质，2004 14(4)： 282-284.
3. 曹蕾.粘土矿物在环境矿物学中的应用研究[J.安 庆师范学院学报：自然科学版，2005 11(4)： 38-41.
4. 史玉芳，姜燕冬.海泡石粘土矿的应用[矿物岩 石地球化学通报，1997 16(101)： 101-102
5. 汤丽玲，范辉，马生明，王之峰.A^DIB通用提取剂 法测定土壤地球化学样品元素有效性的可行性研究 [J.物探化探计算技术，2007 29(4)： 238-242
6. 马建军，于凤鸣，朱京涛,张淑霞.4种浸提剂对土壤 有效态镰提取条件的比较与选择[农业环境科 学学报，2006 25(4)： 746-750.
7. 李亮亮，张大庚,李天来.土壤有效态重金属提取剂 选择的研究[J.土壤，2008 40(5)： 819-823.
8. 林光西，徐霞，张静梅.口〉一Mq则定土壤样品中的 有效猛、铜和锌[j.光谱实验室，2006 23 (6)： 1267-1270.
9. GB15618- 1995 土壤环境质量标准[耳.
10. GB18406. 1- 2001,农产品安全质量无公害蔬菜安 全要求[耳.
11. GB15199- 1994食品中铜限量卫生标准[耳.
12. GB13106- 1991,食品中锌限量卫生标准[耳.
13. GW 07441〜GW 07445标准物质证书：土壤形态 成分分析标准物质[耳.
14. 刘铭,刘凤枝，刘保峰.土壤中有效态铅和镉的测定 [J.农业环境科学学报，2007 26(3)： 300-302
15. 刘光松，蒋能慧，张连第,刘兆礼.土壤理化分析与剖面 描述[帕.北京:中国标准出版社，1996 65—6&