DOI ：10. 13989<j. cnki. 0517 一6611. 2008. 23. 011

安徽农业科学，journal of Anhui Ag£i Sc.i200& 36 (23 )： 10154-10155 10158

腐植酸对固废拆解地重金属污染土壤修复效果的研究

于红艳，奚立民，王仙菊 (台州职业技术学院，浙江台州318000)

摘要［目的］探讨腐植酸对重金属污染土壤的修复效果。［方法］在固体废弃物拆解地重金属污染土壤中加入不同用量的滩涂泥提取 的腐植酸,测定土壤中水溶态和有效态重金属Cu Zn Pfe N的含量。［结果］腐植酸能有效络合、吸附土壤中的重金属。加入腐植酸后， 污染土壤中的水溶态和有效态重金属Cu Zn Pb N的含量均明显下降。当100吐样中加入30尬鶴植酸时，腐植酸对污染土壤中水 溶态重金属页Cu Pb N的去除率分别为3& 6%、5Q 9%、45. 5%、23. 9%,对有效态重金属*Zn* Cu Pb N的去除率分别为28. 9%、 64. 7%、31. 0%、53. 5%。［结论］腐植酸可以有效修复固体废弃物拆解地重金属污染土壤，每100吐壤中加入30皿離植酸最为合适。 关键词 土壤污染;腐植酸;水溶态;有效态

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 0517—6611(2008)23 — 10154—02

Study on Remediation Effect of Hum ic Acid on Heavy M etalContam jiated Soil of So lid W asteD isassonblPS Place

YUHongiyan etal ( Tai4iou Vocational Technical College Taizhou Zhejiang3i8000)

Abstract ［ Objectjvq The ajn was discuss ranediatjon effect of ic acjj on heavy me la 1 conKn 讥 ated soy〔 MeihoQ By addPS htmic acH extracted frcm beach mud wib different an ount jito be heavy me^l con tan 讥 ated soil of solid waste disassenblffig Place ihe con\_ ten is of heavy meta］ of Qu Zp Pb anJNi ji water soluble and available s 花Lte ji soil were detem jie(J〔 Resu” The hunic acjj cou］J ccm\_ p］ex anj absorb tie heavy me 偸 1 soil ef掘 ctivejy After aJJ jig htm ic acy contents of heavy me 以］of C$ Zn Pb anj N i water so］u\_ ble and available s 以 te ji con tan jiated soil were decreased sjgnificantjy When30mS ofhunic acjj was added jito^QQ g of soQ sanpje tie re­moval rate of hun ic acid to tie water soluble s 坦 te of heavy metal ofZn Cu Pb Ni 讥 connn ffiated soil were 3 & 6%, 5Q 9%, 45. 5%, 23. 9% esp, and tie irniova］ late of *ym* ic acid to available state of heavy me tai of batwere? & 9%, 64. 7%, 31. 0%, 53. 5% rcsP ［Concjusioi^ Hmic acjj couJd ef^ctivejy ranediate heavy me tai con Kn jiated soQ of solid waste disassonb lfig Place and per^gg g of soil added 30 mg ofhunic acjj was most appropriate

Keywords Heavy menl Soil contan jiatjon H^nic ac@ W ater sojuble s^Lte Available state

固体废弃物拆解在我国已有20多年的历史。由于固废 拆解业从业人员对金属垃圾危害性认识不足，多数采用火 烧、酸洗、直接丢弃等原始方式处理⑴，给当地的生态环境造 成了严重破坏。拆解地土壤污染物中以重金属比较突出，主 要是重金属对土壤的污染基本上是一个不可逆转的过程。 重金属不能被土壤微生物所分解，而易于积累，转化为毒性 更大的化合物，甚至有的通过食物链以有害浓度在人体内蓄 积,严重危害人体健康。土壤重金属污染物主要有汞、铅、 铜、珞、碑、银、铁、猛、锌等J同种金属由于其在土壤中存在 形态不同,其迁移转化特点和污染性质也不同，因此在研究 土壤中重金属的危害时，不仅要注意它们的总含量，还必须 考虑各种形态的含量日。腐植酸广泛存在于土壤、湖泊、河 流和海洋中曲，是天然的土壤改良剂，能有效吸附、络合土壤 中重金属物质，起到修复重金属污染土壤的作用。已有研究 表明2-6], Cu Zn Pb Ni4种重金属己经在固体废弃物拆解 场周围土壤中表现出较高的富集趋势，因此，试验设计加入 适量由固体废弃物拆解当地海滩滩涂泥提取的腐植酸，重点 对这4种重金属进行不同形态含量的测定，比较不同处理方 法对重金属各种形态的影响，探讨了腐植酸对重金属污染土 壤的修复方法。

**1**材料与方法

1. 1材料

**111**供试土壤。重金属污染土壤取自台州市路桥固体废 弃物拆解场周围,对照土壤取以20虹以外未污染土壤，去 除碎石、枯枝、败叶等杂物。土壤基本理化性质见表L **1. 1 2**腐植酸。取台州市东片农场半封闭港湾内滩涂。滩 涂泥主要是粘涂，属重黏土。直径小于Q 01 粗粉砂含量

作者简介 于红艳（1976— \女，浙江温岭人，在读硕士，讲师，从事废 弃物的处理处置与资源化利用研究。

收稿日期 2008-05^3

表**1**供试土壤基本理化性质

Table］ Basic Physicochen ical properties of tested soil

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 土壤  Soil | 田值  田 vajue | 有机质  ◎ kg Organic matter | 总Zn m^/kS  Total Zn | 总Cu 总Pb 总Ni *mg/* kS *rng/* kg *mg/* kg TotalCu TotalPb TotalNi | | |
| 污染土壤 | *6.* 3 | 5. 8 | 284 | 1 642 | 886 | 180 |
| polluted soil |  |  |  |  |  |  |
| 对照土壤 | 6 8 | *6.* 1 | 80 | 480 | 176 | 28 |
| Ccntiol soil |  |  |  |  |  |  |

在80%以上,盐分和养分的含量都较高。腐植酸按照经典的 提取方法⑺并进行一些改变，取滩涂沉积物，自然风干，碾 磨;用浓度20%氢氧化钠提取，混合比例（滩涂泥碱液= 15》搅拌2 h室温静置过夜2 d取上层液,用浓度35%盐 酸调旧值为2静置6 h取下层沉积物，用蒸憾水反复洗 涤,烘干（60〜80 °C i得到腐植酸。腐植酸是一种无定形的 高分子有机物质，其分子中含有共觇双键、芳香环、醍基及半 醍基等基团国，平均化学模型参见米林甲阳的研究成果凹。

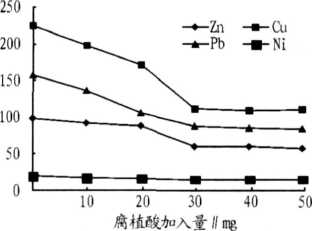
1. 2方法

**12 1** 土壤重金属的测定方法⑷。总重金属含量测定用王 水一高氯酸消煮，水溶性重金属用去离子水浸提，有效态重 金属用浓度1 moKHC擾提，室温振荡2 h静置20皿車过 滤上清液定容得总重金属含量、水溶性重金属含量和有效态 重金属含量。用原子吸收分光光度法测定重金属含量。

**1. 2 2**试验设计。将10. 20. 30. 40. 50 m鵲植酸分别加入 100踩集到的污染土壤和对照土壤中，加入去离子水使土 壤含水量为田间最大持水量的60%左右，于500 m锥形瓶 中恒温振动6 b试验设4个处理，分别为污染土壤未经处 理（W）、污染土壤腐植酸修复（W+HA）、对照土壤未经处理 （CR）、对照土壤腐植酸修复（CR+HA）。

**2**结果与讨论

**2 1**腐植酸加入量对污染土壤修复效果的影响 图1〜2



Addition amount of hunic acid

出ss ulqn-os 里.S Isaul AAg』0 1U2U03

o o o o o o o o Au o o o

6 5 4 3 2 1 2SS olqe 二 eae= 15aw XAEUq jo 二551UO0

―♦— Zn —Cu  
f-Pb F-Ni

10 20 刃 40 50

腐植酸加入量” mg  
Addition amount of himic acid

图**1**不同腐植酸加入量对重金属水溶态含量的影响

F玮 **1** Effects of addition amount of hum ic acjj on the con\_

tent of heavy metal p water soluble state

表明，随着腐植酸加入量的提高，水溶态重金属在土壤中浓 度不断下降，当100牡样加入30 m黠植酸时,重金属Zn

Cu Pb N水溶态分别降至6Q 3、11Q 7、86 5、15. 6 m勺賂与 未加入腐植酸时相比差异显著，而当腐植酸量再增加时,水 溶态重金属含量变化较小。对照土壤显示相似的下降趋势。

图**2**不同腐植酸加入量对重金属有效态含量的影响

Fig 2 Effects of addition amount of hsn ic acjj on the con\_

tent of heavy meta] ji available state

各浓度腐植酸对重金属有效态含量同样有显著影响，加入30 m隸植酸反应6 h污染土壤重金属有效态含量明显下降， 当腐植酸加入量大于30 m^100吐样时，各种被测重金属 有效态含量均略有上升,其原因可能是随着腐植酸的加入， 降低了土壤 旧值，影响了重金属的解离程度，增加了土壤重

表**2**腐植酸处理对重金属在土壤中水溶态含量的影响

T&b 1^2 Effects of hum ic acjj treatnent on the content of heavy metal water soluble state

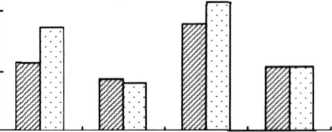
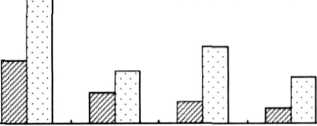
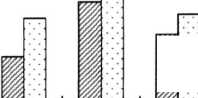
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 不同处理  Treatnents | Zn | | | Cu | | | Pb | | | Ni | | |
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| W | 99. 8 | 96 3 | 9& 5 | 224. 9 | 225. 6 | 225. 5 | 15& 9 | 15& 8 | 15& 7 | 20. 5 | 2Q 6 | 2Q 4 |
| W+HA | 5& 4 | 59. 8 | 62 7 | 110. 5 | 110. 9 | 11Q 8 | 86 4 | 86 6 | 86 5 | 15. 4 | 15. 9 | 15. 5 |
| CR | 14. 4 | 13. 9 | 13. 7 | 24. 0 | 23. 5 | 23. 4 | 39. 2 | 39. 7 | 39. 4 | 5. 6 | 4. 7 | 5. 3 |
| CR+HA | 9. 0 | & 7 | & 4 | 16 8 | 16 5 | 16 7 | 26 2 | 26 3 | 26 2 | 3. 1 | 2 8 | 3. 0 |

注：**W**指污染土壤未经处理；**W+HA**指污染土壤腐植酸修复；（鞘旨对照土壤未经处理；**CR+**网旨对照土壤腐植酸修复。下同。

Not? W sianjs *pr* untreated Polluted sojlW+HA swds Qr tie repair of ic acid 讥 Polluted soil CR stands *pr* untreated control soil CR-^HA swds Qr 饥e repair of hunic acid 讥 control soil The same as f）l]avs

表**3**腐植酸处理对重金属在土壤中有效态含量的影响

T&b 1^3 Effects of hum ic acjj tream ent on the content of heavy meta] available state



Zn

□水溶态 Water soluble state

□有效态 Available state

Pb

W-+HA

CR

□水溶态 Water soluble state

□有敢态 Available state

W+HA CR CR+HA

403020

\* = Mlnuaalod

10

0

30

20

**0** 水滚态 'feter soluble state □有效态 Available state

W+HA CR CR+HA

W W+HA （R

Ni **0** 水溶态 Water soluble state □有敕态 Available state

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 不同处理  Treatnents | Zn | | | Cu | | | Pb | | | Ni | | |
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| W | 131. 4 | 129. 8 | 13Q 6 | 53Q 4 | 53a 2 | 529. 8 | 236 1 | 236 4 | 235. 7 | 31. 4 | 3Q 9 | 31. 2 |
| W+HA | 93. 1 | 92 3 | 91. 3 | 187. 2 | 187. 5 | 187. 0 | 162 9 | 162 5 | 163. 3 | 14. 4 | 14. 5 | 14. 5 |
| CR | 39. 4 | 3& 9 | 39. 2 | 8Q 1 | 8Q 3 | 79. 9 | 57. 1 | 56 8 | 56 7 | 6 9 | *6.* 4 | 6 5 |
| CR+HA | 15. 7 | 15. 8 | 15. 4 | 4& 4 | 4& 7 | 4& 2 | 34. 9 | 34. 5 | 34. 2 | 3. 6 | 3. 8 | 3. 4 |

图**3**水溶态、有效态重金属占总量的百分比

Fg **3** Percentage of heavy metals under available state anj water soluble state ji total amount

CF转第10158页）

口空白Blank

棕壤 Brown soil

褐土 Drab soil

n jcr **S** 施生活污泥 Application of danestic sludge



**S** 施工业汚泥 Application of industrial sludge

EO CARB FeMiQX CM

RESD

ETH

CARB

FeHiOX CM

RESD

图**4**施用污泥后**0**〜**10** 011 土层中各形态镉含重

F迄**4** Cd content 讥**0—10** on soil layer after sludge application

移,而不溶性有机质则对重金属离子起固定作用，特别是对 于Cu P舞易于与有机质结合的离子。

(2》亏泥施入土壤后各形态重金属的含量发生变化，其 形态的转化方向和转化程度受到土壤类型、旧值、土壤的水 分含量、重金属的种类、重金属形态、土壤的氧化还原状况等 多种因素的影响。

(3 )1 式验是在施污泥的土柱经过一段时间的淋洗后，对 土柱中的重金属分布形态进行测定的。由于重金属含量的 转变是一个相对缓慢的过程，淋洗会使水溶态及易随水溶液 流失的金属被淋出土柱,而没有参与在表层土壤中的转化过 程，但这相对来说更符合田间表层土壤中重金属的实际 状况。

参考文献

1. 张清敏，陈卫平,胡国臣，等.污泥有效利用研究进展[**J.**农业环境保 护，200Q 19(0 58-61.
2. MNNNICJ 沁HORIM Pmbians and Perfective of sjudge utilization ji agriculmi^ J. Eco^ystsns andEnviiament2002 6(18)： 291.
3. 邵孝侯，邢光熹,侯文华.连续提取法区分土壤重金属元素形态的研究 及其应用[J.土壤学进展，1994 22(3乂 40-46
4. 周立祥，沈其荣,陈同斌，等.重金属及养分元素在城市污泥主要组分 中的分配及其化学形态[J.环境科学学报,2000 18(4 ) 269-274
5. 黄现民,史衍玺,王玉军,等.污泥中重金属在棕壤和褐土上的淋洗特 性的研究[农业环境保护，2002 21(U 19-22
6. KARA1HANASB A D 沁旳谗cem giatjcn of OTPer and Z讥cmediated bV soil colloid甲 J. Soil Science SocAP J2002 63 830-83&
7. 白庆中，宋燕光，王晖.有机物对重金属在粘土中吸附行为的影响[**J.** 环境科学，200Q 21 (5)： 36—3&
8. KDYM CHRETE P Bioavailabilit/ of Ccpper and Zhc ffi soils 阖上 珀 wi<! aJkaljie siablilzecj J. JEnviKmentQuali^2003 27 335—342
9. B1LLE J LJNDSVf TERRY J KXW Field release of soil Physical pm erties Q ssvage s]udg^ J. L EnviicrmentQuali^2003 27 534—542
10. MERRNJICN Q MADDEN C Changesji cadniim and zjic PhyioavaiJ. abiliiy ji agriculuiial soil after anendnentwiti papemil sjudge anj biQ- solid^ J. Cmmg Soil Science Plant AnJ^OOQ 3L 759—776
11. BERTIW R JACDBSLW Distributicn of trace elanents ji soil fxm 吧 Pedted sewage sjudge appilcat円 **j.** J EnviicnnentQual谭 1993 *力:* 1280-1286
12. BUNZELK 1RALHMANNAHEMER M CHROMEL P S Partitionffig of heavy me 坦 1 讥 a soil ccnmi 讥 ated bY s]ag Aredistribiticn suij耳 J. J EnviicrmentQuali^ ^999 *力:*329—334

Ch接第10155页) 金属的生物有效性。

**2 2**腐植酸对重金属在土壤中形态的影响 取30 m籍植 酸加入100吐样组进行试验,不同处理水溶态重金属含量 和有效态重金属含量见表2和表3o结果表明，腐植酸可以 通过络合、吸附等作用，显著降低重金属在土壤中的水溶态 和有效态含量。当100牡样加入30 111嚅植酸时,重金属

Zn Cu Pb Ni/R溶态在污染土壤中的百分比由34.6%、 13. 7%、17. 9%、11. 4%降至 21. 2%、6 7%、9. 8%、& 7% (图 3》腐植酸对污染土壤Zn Cu Pb Njzjc溶态的去除率分别为 3& 6%、501 9%、45. 5%、23. 9%,其中C吓降幅度最大，说明 吸附络合效果最好。而重金属有效态在污染土壤中的百分 比由 46 0%、32 3%、26 6%、17. 3%降至 32 5%、11. 4%、 1& 4%、& 1% (图 3> 去除率达到 29. 4%、64. 7%、31. 0%、 53. 5%。

**3**结论

腐植酸对吸附土壤重金属离子起着重要的作用，同时具 有很好的络合性能，对重金属离子可起到显著的络合吸附作 用。经过腐植酸处理的污染土壤中水溶态和有效态重金属 含量均有明显下降，腐植酸对污染土壤Zn Cu Pb NjzR溶态 的去除率分别为3& 6%、5Q 9%、45. 5%、23. 9%,对有效态 的去除率分别为29. 4%、64. 7%、31. 0%、53. 5%。因此，对 于固体废弃物拆解地土壤重金属污染问题，可考虑应用滩涂 泥提取的腐植酸进行有效修复。而30 m^100吐壤的腐植 酸加入量为合适的土壤改良剂量。

参考文献

1. 沈东升,王君琴,贺永华，等.进口废电器拆解过程的主要污染因子及 其排污系数研究[J.浙江大学学报，20M 30(3 2 237-24CL
2. 王鹏.电子废弃物的污染防治与资源化[**J.**中国资源综合利用，2005

(92 30-34.

1. BRAJEHIK3 SJNQJ ALLANWAIKER J ADUNW Moiganland denis jowrght biod^iadaticn of chJoipyri^s bY enteiobacier sttaji B44 and its use 讥 bioranecliatiai of cown jiated soil甲 j. APPli^d anj Enviicrmen\_ 创Miciobio国2004 70(8)： 4855—4863
2. JK3CN H 汪£ DEBORAH A BRCNK Dissolved caibchydiates ji seava. tenAPricise $)ectrcphoianetric ana^sis Qrmcnosaccharjde汁 j. Marjie Chanisuy2005 5(U 1-13.
3. 王世纪,简中华，罗杰.浙江省台州市路桥区土壤重金属污染特征及防 治对策[J.地球与环境，2006 34 (1)： 35-42
4. 潘虹梅,李凤全，叶玮，等.电子废弃物拆解业对周边土壤环境的影 响一一以台州路桥下谷呑村为例[**j.**浙江师范大学学报:自然科学 版，2007 30(12 103-10&
5. SIEVENS3N F J Himus chanesti^ 呦.N餉 丫。生 W ile忆 inerscience 1982
6. UYGUNER C S BEKBOLETM Evaluatiai of htmic acid PhoQca坦『tic degiajaticn bYLA^vis anj fluorescence 卑ectrosccp耳 J. CaiaWsisTOday 2005 10(3 ) 267-274
7. 米林甲阳.日本腐植物质的研究和展望[J.腐植酸,2004(4)： 40-46
8. 齐文启，汪志国，孙宗光.土壤污染分析中样品采集与前处理方法探 讨[J.现代科学仪器，2007(4 2 55—5&