

不同类型贝壳粉对土壤镉赋存形态的影响差异

王沛文, 杜立宇, 吴岩, 梁成华, 郭炜辰, 张旭峰, 王刚

(沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866)

摘要: 通过室内培养探究不同类型贝壳粉对土壤中不同形态镉含量的影响, 向培养完成的土壤中施用 3 种添加比例的天然扇贝壳粉与蛭子壳粉, 分别在第 1, 5, 15, 30, 50 天测定土壤 pH 及镉的各赋存形态含量。结果表明, 添加文石型与方解石贝壳粉对土壤 pH 升高均有一定程度的贡献, 施用 2 种贝壳粉后, 随贝壳粉添加比例的增多土壤 pH 升高。不同种类贝壳粉处理的土壤 pH 差异不大, 在 50 天后 2 种贝壳粉不同添加比例间差异最明显。在整个培养过程中, 随培养天数的增加, 添加不同类型贝壳粉均能使镉污染土壤可交换态镉含量下降, 碳酸盐结合态镉、铁锰氧化物结合态镉、有机结合态镉与残渣态镉含量整体逐渐升高。其中, 使用文石型贝壳粉作钝化剂较方解石型效果更佳。随着贝壳粉添加比例变大, 可交换态镉向镉的其他赋存形态转化的程度越大。培养 50 天后, 添加不同种类贝壳粉处理的土壤有效态镉含量同 CK 相比均显著降低。当添加文石型贝壳粉的比例为 5% 时, 生物可利用态镉占总镉比例最低。施用文石型贝壳粉能比方解石型贝壳粉更好地降低土壤有效态镉的活性。

关键词: 镉污染; 贝壳粉; 赋存形态

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2019)02-0331-05

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2019.02.050

Effects of Different Shell Powder Types on Soil Cadmium Speciation

WANG Peiwen, DU Liyu, WU Yan, LIANG Chenghua,

GUO Weichen, ZHANG Xufeng, WANG Gang

(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866)

Abstract: The effects of different types of shell powder on different forms of cadmium in soil were investigated through indoor culture. Three proportions of natural scallop shell powder and ascarid shell powder were applied to the soil after the culture. The soil pH and cadmium forms were measured on the 1st, 5th, 15th, 30th and 50th days after the application of shell powder, respectively. The results showed that the addition of aragonite and calcite shell powder contributed to the increase of soil pH. After adding the two kinds of shell powder, the soil pH increased with the increasing of shell powder addition ratio. The pH value of soil treated with different kinds of shell powder was not different, and the difference in soil pH value was the most obvious among different addition ratios after 50 days. During the whole cultivation process, with the increasing of the culture days, shell powders could reduce the exchangeable cadmium content in the cadmium-contaminated soil, while the contents of carbonate-bound cadmium, iron-manganese oxides, organic-bound cadmium and residual cadmium increased gradually as a whole. Among them, the applying the aragonite shell powder as a passivating agent was more effective than the calcite type. As the proportion of shell powder increased, the exchangeable cadmium changed to other cadmium speciation was more. After 50 days of culture, the contents of available cadmium in soils treated with shell powder were significantly lower than that of CK. When the addition ratio of shell powder was 5%, the bioavailable cadmium accounted for the lowest proportion of total cadmium. The results showed that aragonite shell powder had better effect of reducing soil available cadmium activity than that of calcite shell powder.

Keywords: cadmium pollution; shell powder; chemical speciation

近年来,由于农业和工业的迅速发展,重金属污染问题已经逐渐成为环境学者所关注的热点。土壤重金属污染具有隐蔽性、滞后性及累积性的特点,其治理过程非常复杂。土壤是人类进行农业生产的主要场所,土壤污染通过食物链的富集作用直接影响人类的健康。因此,研究和治理土壤重金属污染迫在眉睫^[1]。目前国内主要采用稳定化修复来解决土壤重金属问题,即向土壤中添加稳定剂,通过吸附、沉淀、络合、离子交换和氧化还原等一系列反应来降低重金属对生物的有效性,从而达到修复土壤重金属污染的目的^[2-4]。

随着镉污染状况的不断加重,清洁型重金属钝化剂的研究变得愈发重要,最近国外使用贝壳粉来稳定化修复重金属土壤,并取得一定成果^[5-6]。近年来,我国贝类产量居世界第 1 位^[7],2001—2015 年我国贝类年产量均超过 1 000 万 t^[8]。毕见重等^[9]发现,贝壳具有丰富的天然多孔表面的特征,即孔隙率大、比表面积大、气孔通畅,且含有大量碱金属化合物;曹英兰等^[10]研究表明,对镉污染土壤中施加天然牡蛎壳粉,可以有效矫正土壤酸化现象,降低酸性土壤镉的生物活性,达到对镉的钝化效果。将其高温煅烧后转化为 CaO,有杀菌增肥、降低土壤中重金属活性的效果,使交换态钙含量上升,有效缓解酸性土壤钙流失的问题;Tudor 等^[11]研究发现,龙虾壳、牡蛎壳和文蛤壳均对重金属表现出较好的吸附效果。目前贝类仅能用作药材、装饰品和建材等,大量废弃贝壳在海滩堆积占用大量的土地资源^[8],如何将大量弃置的贝壳变废为宝对有效循环利用资源有重要的现实意义。本试验主要探究文石型贝壳粉与方解石型贝壳粉对镉污染土壤的修复差异,从而为寻找环境友好型修复剂提供现实依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤 土壤样品为 2015 年 10 月 10 日采自沈阳农业大学后山基地的壤质土,土壤类型为棕壤。采样深度为 0—20 cm。将供试土壤样品自然晾干,挑出植物残留的根茎及其他物质,使用 20 目尼龙筛过滤后,用于贝壳粉对土壤镉各赋存形态的恒温培养试验分析。供试土壤 pH 6.71,全镉含量 0.38 mg/kg,全氮、全磷、全钾含量分别为 1.03,0.43,15.02 g/kg,有机质含量 18.52 g/kg。

1.1.2 供试贝壳粉 试验所需贝壳均购自沈阳北大营海鲜市场,经超纯水洗净并风干后,用矿物粉碎机研磨,再过 100 目尼龙筛,保存在干燥器中备用。用 X 衍射射线(XRD)技术对贝壳粉矿物组成进行对比分析,得出供试扇贝壳粉为方解石型,其矿物结构为三方晶系;蛭子壳粉为文石型。

1.2 试验设计

准确称量储存在干燥器中的土壤样品(20 目)50 g 放入 5 号自封塑料袋中,按镉含量 9 mg/kg(镉占风干土样质量)为标准添加 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ 溶液充分搅拌,混匀,将土壤含水量调为田间持水量的 70%,约为 1.43 g/cm²,在生化培养箱内以(25±2)℃的温度恒温培养 7 天,待镉稳定后,自然晾干,作为培养完成的镉污染土壤用于试验。本试验设 7 个处理,包括对照组(CK)、扇贝壳粉 1%(ss1)、扇贝壳粉 3%(ss3)、扇贝壳粉 5%(ss5)、蛭子壳粉 1%(rcs1)、蛭子壳粉 3%(rcs3)和蛭子壳粉 5%(rcs5),其中对照组为未添加任何贝壳粉的处理,1%,3%,5%分别为贝壳粉占自然风干土壤质量的百分比,每个处理重复 3 次。按照上述比例,分别向培养好的镉污染土壤中添加贝壳粉,混匀。维持田间持水量为 70%,在生化培养箱中以(25±2)℃的温度恒温培养 50 天,分别在 1,5,15,30,50 天后采集、晾干,研磨后测定土壤样品的 pH 与镉的各种赋存形态含量。

1.3 土壤理化性质测定

贝壳粉矿物组成通过 X 衍射射线(XRD)进行对比分析;土壤的基本理化性质按照《土壤农化分析》^[12]的相关内容测定;土壤 pH 采用电位法测定,水与土的质量比为 2.5:1;采用 HCl—HNO₃—HClO₄ 消解土壤,镉的各种形态含量采用 Tessier 法提取^[13],原子吸收光谱仪测定。其中镉的残渣态含量为总镉与其他形态镉含量之差。

1.4 数据处理

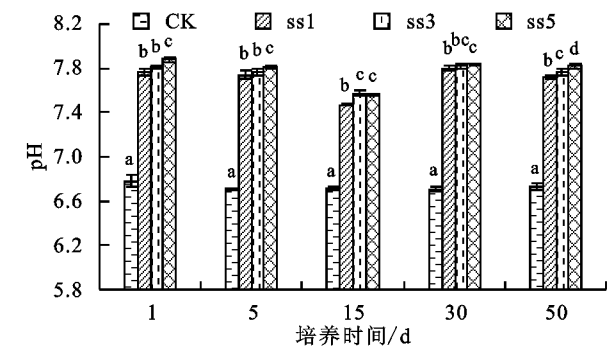
采用 Excel 2010 软件处理数据并绘制图表,在 SPSS 19.0 软件中对试验数据进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 不同贝壳粉对土壤 pH 的影响

从图 1 可以看出,土壤 pH 随贝壳粉添加比例的增加而升高,在 0~15 天缓慢降低,15~30 天逐渐升高,30~50 天逐渐趋于平稳。在整个培养时期,CK 的土壤 pH 由 6.78 降至 6.73。添加不同质量的方解石型贝壳粉在培养时间结束后土壤 pH 分别降低 0.05,0.04,0.06 个单位。同 CK 相比,添加不同种类、质量的贝壳粉对土壤 pH 的影响均存在显著性差异($p<0.05$),这是因为 CaCO_3 与水反应生成 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 及 OH^- , OH^- 使土壤 pH 升高,随着培养天数增加,该反应使土壤 pH 平稳降低,最终逐渐稳定^[14-15]。此外,粒径和温度影响 CaCO_3 的溶解及 Ca^{2+} 的平衡浓度释放^[16]。本试验中粒径和温度的影响几乎一致,加之土壤环境复杂,土壤 pH 变化不明显。因此,采用不同贝壳粉处理的后土壤 pH 差异不显著;但增加贝壳粉添加比例后, CaCO_3 的含量逐

渐升高,土壤 pH 也略微增大,在 50 天时添加不同比



注:图中相同字母表示处理间无显著性差异($p>0.05$);不同字母表示处理间存在显著差异($p<0.05$)。

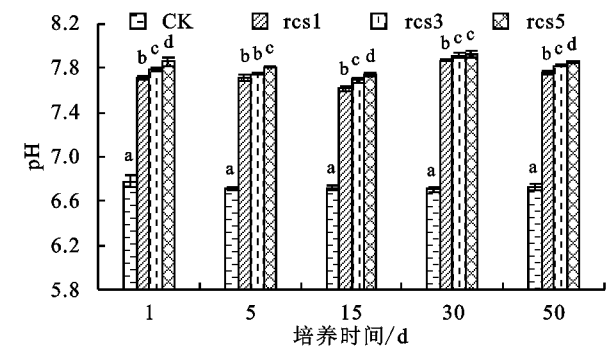
图 1 添加贝壳粉对土壤 pH 的影响

2.2 不同贝壳粉对土壤镉各赋存形态的转化影响

2.2.1 不同贝壳粉对土壤可交换态镉含量的影响

按照生物对各形态镉吸收的难易程度划分,土壤可交换态镉属于生物可利用态,最容易被生物所吸收利

例贝壳粉间差异最明显。



用。由表 1 可知,CK 的可交换态镉含量较为稳定(5.19~4.83 mg/kg)。同 CK 相比,添加贝壳粉后土壤可交换态镉含量明显减少。在培养结束后,土壤中可交换态镉含量最低为 rcs5 处理。

表 1 不同贝壳粉对土壤可交换态镉含量的影响 单位:mg/kg

处理	1 d	5 d	15 d	30 d	50 d
CK	5.19±0.09a	5.13±0.03a	5.04±0.10a	4.92±0.11a	4.83±0.05a
ss1	4.33±0.21b	4.26±0.24b	4.30±0.04b	4.12±0.07b	3.99±0.08b
ss3	4.24±0.15bcd	4.10±0.15bc	4.16±0.06cde	3.92±0.03c	3.79±0.20cd
ss5	4.10±0.17de	3.95±0.10cd	4.00±0.08fg	3.80±0.07d	3.62±0.10e
rcs1	4.26±0.13bcd	4.09±0.10c	4.05±0.10ef	3.89±0.01c	3.82±0.10cd
rcs3	4.15±0.14cde	3.88±0.05de	3.87±0.09h	3.75±0.11d	3.64±0.11e
rcs5	4.04±0.04e	3.71±0.13e	3.62±0.11i	3.56±0.03e	3.46±0.12f

注:表中数据为平均值±标准差;同列相同字母表示处理间差异不显著($p>0.05$);同列不同字母表示处理间差异显著($p<0.05$)。下同。

从表 1 可以看出,添加不同比例贝壳粉使土壤中镉的可交换态含量表现出显著性差异($p<0.05$),且随着贝壳粉添加比例增加,可交换态镉含量逐渐降低。不同种类贝壳粉对土壤可交换态镉的降低作用不同,对比培养 50 天时贝壳粉对土壤可交换态镉含量的影响,可以发现在贝壳粉添加比例相同的前提下,不同类型贝壳粉的处理之间存在明显差异,文石型贝壳粉对 Cd^{2+} 的吸附能力优于方解石型。

2.2.2 不同贝壳粉对土壤碳酸盐结合态镉含量的影响

碳酸盐结合态镉较可交换态镉稳定,可以将之划分为生物潜在可利用态。从表 2 可以看出,CK 的土壤碳酸盐结合态镉含量相对稳定,添加贝壳粉可以明显提高土壤中碳酸盐结合态镉的含量,并且随着贝壳粉添加比例的升高,碳酸盐结合态镉含量也随之提高。在相同添加比例下施用文石型贝壳粉的处理效果优于方解石型,其中处理效果最佳的为 rcs5 处理。

表 2 不同贝壳粉对碳酸盐结合态镉含量的影响 单位:mg/kg

处理	1 d	5 d	15 d	30 d	50 d
CK	1.26±0.02a	1.28±0.07a	1.32±0.08a	1.38±0.05a	1.41±0.03a
ss1	1.65±0.15b	1.64±0.10b	1.65±0.12b	1.80±0.03b	1.81±0.05b
ss3	1.69±0.08b	1.77±0.12cd	1.70±0.08bc	1.90±0.06c	1.92±0.06c
ss5	1.74±0.11b	1.82±0.04d	1.79±0.07de	2.00±0.06d	2.02±0.05d
rcs1	1.66±0.05b	1.75±0.07bcd	1.74±0.08cd	1.90±0.04c	1.92±0.05c
rcs3	1.72±0.05b	1.86±0.06de	1.87±0.09e	2.00±0.06d	2.01±0.07d
rcs5	1.77±0.05b	1.95±0.09e	1.98±0.09f	2.07±0.02e	2.11±0.08e

不同类型贝壳粉影响土壤碳酸盐结合态镉含量的作用机理不同。因为添加贝壳粉后土壤 pH 升高,影响碳酸盐的形成, Cd^{2+} 在土壤环境中生成了氢氧化物沉淀,而氢氧化物沉淀吸收空气中的 CO_2 ,最终形成碳酸盐沉淀^[16-17]。这部分沉淀和文石不属于同种晶系,在文石系统中, CdCO_3 晶体生长不会紧密覆盖住文石表面,阻止文石的溶解,因此文石型贝壳粉

对 Cd^{2+} 的去除效果更明显^[18]。

2.2.3 不同贝壳粉对土壤铁锰氧化物结合态镉含量的影响

从图 2 可以看出,在整个培养周期内,CK 中铁锰氧化物结合态镉含量逐渐升高,增长了 0.1 mg/kg。施用贝壳粉的土壤铁锰氧化物结合态镉含量均有明显提高,与 CK 相比存在显著性差异($p<0.05$)。在培养 50 天时,施用文石型与方解石型贝壳

粉同 CK 相比,该形态镉含量分别增加 12.94%~16.08%和 9.36%~13.71%。在不同培养时期,添加贝壳粉比例越高,土壤铁锰氧化物结合态镉含量也随之升高。rcs5 处理对土壤铁锰氧化物结合态镉含量影响效果最好。

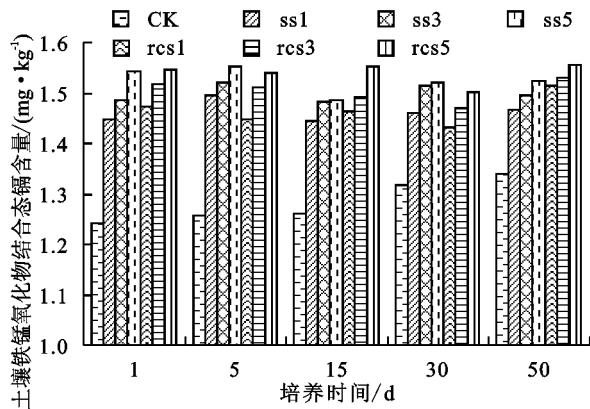


图 2 不同贝壳粉对土壤铁锰氧化物结合态镉含量的影响

不同贝壳粉对提升土壤铁锰氧化物结合态镉含量作用效果不同。有研究^[19]得出,土壤环境中的铁锰氧化物结合态重金属含量同土壤 pH 呈正相关,而添加贝壳粉后土壤 pH 升高,铁锰氧化物结合态镉含量随之升高,说明两者之间有一定的相关性。贝壳粉能与氧化铁锰胶体发生氧化还原反应,土壤 pH 升高使土壤胶体表面的负电荷增加,被吸附的镉稳定性增强;同时土壤 pH 升高导致 H^+ 浓度的下降,对 Cd^{2+} 与 H^+ 的竞争关系造成一定程度的减弱,使土壤中的镉易同铁锰氧化物结合,从而提高铁锰氧化物结合态镉含量^[16]。

2.2.4 不同贝壳粉对土壤有机物结合态镉含量影响

从图 3 可以看出,与 CK 相比,添加贝壳粉使土壤有机物结合态镉显著升高。随贝壳粉添加比例增加,该形态镉含量随之升高,但由于有机物结合态镉占据总镉比例较小,所以在培养结束后该形态镉含量增加不明显,但较 CK 相比仍存在显著差异($p < 0.05$)。

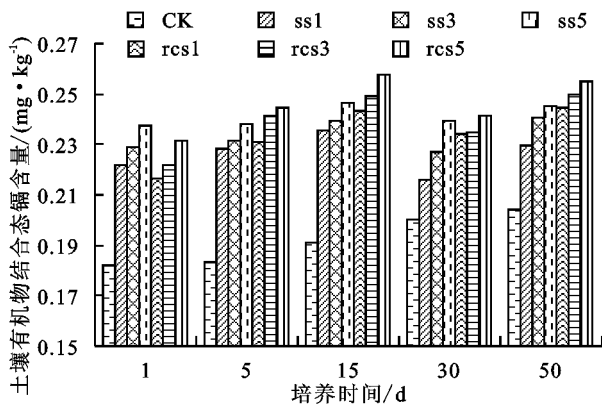


图 3 不同贝壳粉对土壤有机物结合态镉含量影响

2.2.5 不同贝壳粉对土壤残渣态镉含量的影响 残渣态镉形态稳定,不易被动植物吸收,所以也称之为

生物不可利用态镉。从图 4 可以看出,随着培养天数的增加,土壤残渣态镉含量逐渐升高,且远大于 CK;在同一培养时期下,添加文石型贝壳粉较方解石型贝壳粉更能使土壤残渣态镉含量升高。

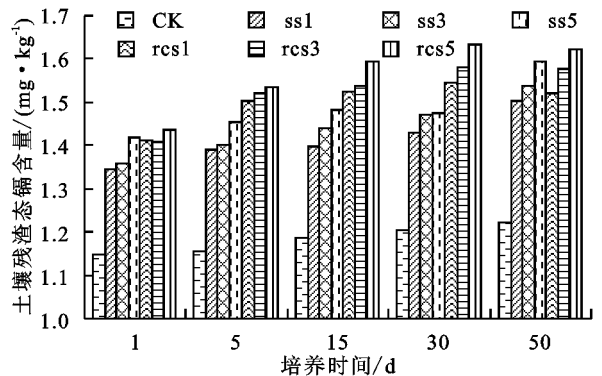


图 4 不同贝壳粉对土壤残渣态镉含量的影响

残渣态镉一般稳定存在于矿物的晶体结构中,自然环境下很难被生物所利用。将土壤内的镉最大限度地变成残渣态,可以优化土壤环境,有效减缓镉污染对环境造成的危害。贝壳粉晶体中的层间孔隙能使之有一定的吸附功能, Cd^{2+} 能向这些晶格之间扩散替换 Ca^{2+} ^[20-21],因此土壤环境中的残渣态镉含量升高。

2.3 不同贝壳粉对土壤镉赋存形态的影响分析

从图 5 可以看出,在培养试验结束后,CK 可交换态镉含量最高,添加不同种类贝壳粉均能有效降低土壤可交换态含量镉含量,且随添加比例的升高,土壤可交换态镉含量随之降低,充分说明贝壳粉对镉污染土壤治理的有效性。在相同添加比例下,添加文石型贝壳粉的效果明显优于方解石型贝壳粉。在培养 50 天时,添加文石型贝壳粉后生物可利用态镉降低 11.14%~15.31%,生物潜在可利用态镉增长 7.81%~10.89%,生物不可利用态镉增长 3.34%~4.42%。可知外源镉进入土壤后,其可交换态镉会逐渐向其他形态转化,而添加不同改良剂会影响和改变镉的不同赋存形态之间的转化。

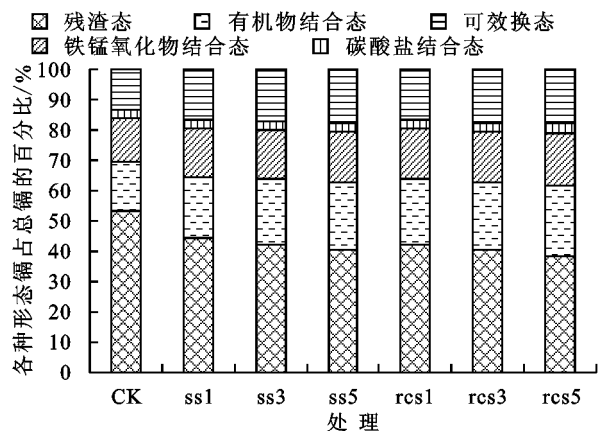


图 5 添加不同贝壳粉后对土壤镉赋存形态的影响

在各试验组处理过程中,添加文石型贝壳粉(rcs5)的处理效果最佳,土壤中的镉从生物可利用态向潜在可利用态与不可利用态转化的最为明显。综上所述,当文石型贝壳粉添加比例为5%时,生物可利用态镉占总镉比例最低。可知文石型贝壳粉较方解石型贝壳粉更能有效降低土壤有效态镉的含量。

3 结论

(1)同CK相比,添加方解石型贝壳粉(ss)和文石型贝壳粉(rcs)都会使土壤pH明显升高,促进土壤有效态镉向其他形态镉转化。

(2)随着培养天数增加,添加贝壳粉能降低镉污染土壤中可交换态镉含量。当贝壳粉添加比例增大时,可交换态镉越易向其他形态镉转化。

(3)不同类型贝壳粉对土壤镉赋存形态的影响不同,文石型贝壳粉对土壤可交换态镉的降低效果优于方解石型。培养50天后,当文石型贝壳粉添加比例为5%时,其生物可利用态镉占据总镉比例最低,为38.25%。

(4)贝壳粉的添加可明显改变镉的赋存形态,能够有效降低可交换态镉的比例,达到减弱镉对农作物及人体的生物有效性。

参考文献:

- [1] 董林林. 镉污染土壤的超积累植物筛选[D]. 西安:陕西师范大学,2008.
- [2] 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):1442-1452.
- [3] Du P, Xue N D, Liu L, et al. Distribution of Cd, Pb, Zn and Cu and their chemical speciations in soils from a perismelter area in northeast China[J]. Environmental Geology, 2008, 55(1):205-213.
- [4] Komarek M, Vanek A, Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides areview [J]. Environmental Pollution, 2013, 172(1):9-22.
- [5] 王林,徐应明,梁学峰,等. 新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究[J]. 环境科学, 2011, 32(2):581-588.
- [6] Ok Y S, Lim J E, Moon D H. Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvement

using waste oyster shells[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2011, 33(1):83-91.

- [7] 李海晏. 废弃贝壳高附加值资源化利用[D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [8] 陈涛. 贝壳粉体的改性及其在抗菌和聚苯烯中的应用[D]. 杭州:浙江大学,2014.
- [9] 毕见重,路春美,张金丽,等. 贝壳的微观结构与煅烧特性[J]. 化工学报, 2002, 53(11):1129-1132.
- [10] 曹英兰,陈丽娜,张金丽,等. 牡蛎壳粉对酸性土壤的修复及其对镉的钝化作用研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(1):178-182.
- [11] Tudor H E A, Gryte C C, Harris C C. Seashells: Detoxifying agents for metal-contaminated waters[J]. Environmental Pollution, 2006, 173:209-242.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京:中国农业出版社,2000.
- [13] Tessier A, Campbell P G C, Bassion M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7):844-851.
- [14] Yong S O, Sang-Eun O, Mahtab A, et al. Effectt of natural and calcined oyster shells on Cd and Pd immobilization in contaminated soils [J]. Environmental Earth Science, 2010, 61:1301-1308.
- [15] 高译丹,梁成华,裴中健,等. 施用生物炭和石灰对王壤福形态转化的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(2):258-261.
- [16] 朱德强,梁成华,杜立宇,等. 含方解石物质对土壤镉赋存形态的影响[J]. 水土保持学报, 2016, 37(12):214-217.
- [17] 王雪,梁成华,杜立宇,等. 天然和热活化蛇纹石对土壤镉赋存形态的影响[J]. 水土保持学报, 2015, 29(1):231-236.
- [18] 杜洋. 贝壳粉去除水体中重金属的机理研究[D]. 天津:南开大学,2012.
- [19] 关天霞,何红波,张旭东,等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, 2011, 42(2):503-512.
- [20] 张琢,王梅,任杰,等. 贝壳粉对污染土壤中Pd、Zn、Cd的稳定化作用[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(1):14-18.
- [21] 吴宏海,吴大清,彭金莲,等. 重金属离子与方解石表面反应的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4):301-308.