



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103834409 A
(43) 申请公布日 2014.06.04

(21) 申请号 201410011047.8

(22) 申请日 2014.01.10

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所
地址 550002 贵州省贵阳市南明区观水路
46 号

(72) 发明人 王建旭 谢园艳 冯新斌

(51) Int. Cl.
C09K 17/08 (2006.01)
C09K 101/00 (2006.01)

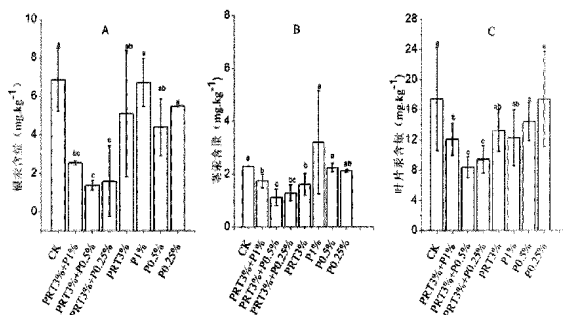
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种修复汞污染土壤的钝化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种修复汞污染土壤的钝化剂,所述的钝化剂是由膨润土和磷酸氢二铵组成;其中,膨润土的用量占土壤重量的1-6%,磷酸氢二铵的用量占土壤重量的0.1-3%。膨润土为钠基膨润土,颗粒大小为200目。本发明的修复汞污染土壤的钝化剂能显著降低农作物可食用部分总汞含量,其它处理无明显降低趋势。通过分析修复前后土壤汞的形态变化特征发现,本发明的修复汞污染土壤的钝化剂能显著降低土壤中的有效态汞(溶解态与可交换态和特殊吸附态汞)和铁锰氧化态汞含量,而有机结合态汞和残渣态汞含量无显著变化。



1. 一种修复汞污染土壤的钝化剂,其特征在于:所述的钝化剂是由膨润土和磷酸氢二铵组成;其中,膨润土的用量占土壤重量的1-6%,磷酸氢二铵的用量占土壤重量的0.1-3%。

2. 如权利要求1所述的钝化剂,其特征在于:膨润土的用量占土壤重量的2-4%,磷酸氢二铵的用量占土壤重量的0.25-2%。

3. 如权利要求1所述的钝化剂,其特征在于:膨润土的用量占土壤重量的3%,磷酸氢二铵的用量占土壤重量的0.5%。

4. 如权利要求1所述的钝化剂,其特征在于:膨润土的用量占土壤重量的3%,磷酸氢二铵的用量占土壤重量的0.25%。

5. 如权利要求1所述的钝化剂,其特征在于:膨润土的用量占土壤重量的3%,磷酸氢二铵的用量占土壤重量的1%。

6. 如权利要求1-5任一项所述的钝化剂,其特征在于:膨润土为钠基膨润土,颗粒大小为200目。

一种修复汞污染土壤的钝化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及农业土壤修复技术领域,尤其涉及一种修复汞污染土壤的钝化剂。

背景技术

[0002] 汞是一种人体非必需的有毒重金属,普遍存在于环境中。据报道,我国每年因工农业生产向环境中排放汞达 1.9×10^5 吨,使得大面积耕地遭受汞污染(王新和周启星,2002)。汞进入土壤后,直接威胁农作物质量安全。例如,种植在我国万山汞矿区的稻米仅甲基汞含量就高达 $170 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,远远高于我国食品卫生限量标准中规定的粮食中最大总汞浓度 $20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB2762-2005)。种植在滥木场汞矿区的蔬菜,可食部分总汞含量达 $18 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Qiu et al.,2006),是我国食品卫生限量标准中规定的叶菜中最大总汞浓度的 1800 倍(GB2762-2005)。按照连续化学浸提法,可以将土壤中的汞分为溶解态和可交换态、特殊吸附态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态(Tessier et al.,1979)。作物对土壤中不同形态汞的吸收能力不一样(张大元和熊强,2009)。一般情况下,溶解态和可交换态和特殊吸附态有效性高,易被植物吸收,而铁锰氧化态和有机结合态具有潜在有效性,在土壤环境条件改变情况下能转化为有效态然后被植物吸收,而残渣态有效性最低,植物对其吸收能力相对较差。

[0003] 汞污染土壤修复技术主要包括稳定/固定化技术、化学钝化技术、玻璃化技术、热解技术、纳米修复技术、土壤淋洗技术、电动修复技术、植物固定技术、植物提取技术和植物挥发技术等(Wang et al.,2012)。在以上修复技术中,化学钝化修复技术具有简便、快速、高效等优点,是修复大面积重金属污染农田土壤的较好选择(王林等,2012)。原位钝化技术是通过加入对环境无害的物质,调节和改变重金属在土壤中的理化性质,产生沉淀、吸附、离子交换和氧化还原等一系列反应,来减少重金属的生物有效态含量,从而降低其在农作物中的积累(Kumpiene et al.,2008)。目前,化学钝化技术已经广泛应用于镉、铅和锌等重金属污染土壤修复(王立群等,2009)。常见钝化材料有磷酸盐类、粘土矿物类和氧化物类等(曹心德等,2011)。Kot 等(2007)通过盆栽试验研究添加胶体硫对汞污染土壤中汞的活性以及燕麦(*Avena sativa*)吸收汞的影响。结果表明,加入胶体硫后土壤溶液中的汞和燕麦(*Avena sativa*)中的汞含量显著降低。Haidouti(1997)通过室内盆栽实验研究了添加天然沸石对苜蓿草(*Medicago sativa*)吸收汞的影响。结果表明,加入天然沸石后苜蓿草(*Medicago sativa*)根系和地上部分的汞含量显著减少。青长乐和牟树森(1995)在汞污染土壤中添加膨润土,发现加入膨润土后能降低葛笋(*LactucapsativapL. var. asparagin*)中的汞含量并促使有效态汞向残渣态汞转化。

发明内容

[0004] 为解决重金属汞对土壤的污染,本发明提供了一种修复汞污染土壤的钝化剂。

[0005] 本发明采用如下技术方案:

[0006] 本发明的修复汞污染土壤的钝化剂是由膨润土和磷酸氢二铵组成;其中,膨润土

的用量占土壤重量的 1-6%，磷酸氢二铵的用量占土壤重量的 0.1-3%。

[0007] 优选：膨润土的用量占土壤重量的 2-4%，磷酸氢二铵的用量占土壤重量的 0.25-2%。

[0008] 优选：膨润土的用量占土壤重量的 3%，磷酸氢二铵的用量占土壤重量的 0.5%。

[0009] 优选：膨润土的用量占土壤重量的 3%，磷酸氢二铵的用量占土壤重量的 0.25%。

[0010] 更优选：膨润土的用量占土壤重量的 3%，磷酸氢二铵的用量占土壤重量的 1%。

[0011] 膨润土为钠基膨润土。

[0012] 本发明的积极效果如下：

[0013] 本发明的修复汞污染土壤的钝化剂能显著降低四季菜心地上部分和根系汞含量以及萝卜可食部分汞含量，其它处理无明显降低趋势。通过分析修复前后土壤汞的形态变化特征发现，本发明的修复汞污染土壤的钝化剂能显著降低土壤中的有效态汞（溶解态与可交换态和特殊吸附态汞）和铁锰氧化态汞含量，而有机结合态汞和残渣态汞含量无显著变化。

附图说明

[0014] 图 1 是土壤添加不同钝化剂后四季菜心汞含量的示意图。

[0015] （图 A 为根，B 为茎，C 为叶片），不同字母表示处理之间差异显著 ($p < 0.05$)。

[0016] 图 2 是土壤添加不同钝化剂后萝卜可食部分汞含量的示意图。

[0017] 不同字母表示处理之间差异显著 ($p < 0.05$)。

[0018] 图 3 是修复前后土壤汞形态含量的变化特征的示意图。

具体实施方式

[0019] 下面的实施例是对本发明的进一步详细描述。

[0020] 实施例 1

[0021] 膨润土用 PRT 表示，磷酸氢二铵用 P 表示。

[0022] 将某汞污染农田划分为 24 个 1m×2m 的小区，小区之间间隔 30 厘米。膨润土和磷酸氢二铵按与土壤质量比加入，共设 8 个处理：①对照 (CK) ② PRT3% +P1% ③ PRT3% +P0.5% ④ PRT3% +P0.25% ⑤ PRT3% ⑥ P1% ⑦ P0.5% ⑧ P0.25%。土壤修复深度为 16 厘米。每个处理 3 次重复。钝化剂通过人工撒施，并用旋耕机翻耕 2 遍使之与土壤均匀混合。土壤加入钝化剂 1 个月后，种植四季菜心 (*Brassica campestris*L) 和萝卜 (*Raphanus sativus*)。作物生长期间，锄草、施肥、喷施农药和灌溉等按照当地生产管理方式进行。作物生长 40 天后采收。每个小区随机采集 3-5 株作为一个混合样，每种植物每个处理各有 3 个混合样品。每个小区随机采集 1 个土壤样品，每个处理共有 3 个土壤样品。

[0023] 1.1 样品处理与分析

[0024] 植物样品用自来水冲洗干净后再用去离子水冲洗一遍，用不锈钢剪刀将其分为根、茎和叶片，然后放置于 60℃ 的恒温干燥箱中烘 72 小时至恒重，记录样品干重。样品用植物碎样机粉碎。土壤样品在室温条件下自然风干，研磨后过 100 目筛。

[0025] 植物样品总汞含量利用俄罗斯产的 Lumex RA915+ 联合 PYR0915+ 热解系统测定，参照王翠平等 (2010) 方法测定。土壤 pH 和土壤有机质参照刘光崧 (1996) 方法测定，土壤

总碳、总氮和总硫用 PE2400-II 型元素分析仪测定（美国,PE 公司）。土壤总汞含量参照李仲根等（2005）方法测定,土壤中汞形态分析参照包正铎等（2011）方法测定。

[0026] 1.2 数据处理

[0027] 采用 Excel2003, SPSS19.0 统计软件进行数据处理与分析,并利用新复极差法 (Duncan 法) 进行差异显著性检验 ($P < 0.05$)。

[0028] 1.3 土壤基本理化性质

[0029] 供试土壤基本理化性质如下:土壤 pH7.21、总碳 $22.5\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、总氮 $1.7\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、总硫 $0.3\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;土壤有机质含量为 4.06%;总汞含量为 $400\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。有效态汞为 $1.34\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占总汞比例 0.3%,铁锰氧化态汞含量为 $5.93\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占总汞比 1.5%,有机结合态汞含量为 $367\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占总汞比例 91%,残渣态汞含量为 $35\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占总汞比例 8%。

[0030] 1.4 钝化剂对作物生物量的影响

[0031] 如表 1 所示,与对照相比,种植在各个处理小区的菜心地上和地下部分干重都有不同程度的增加,处理 PRT3%+P1%、PRT3%+P0.5%、PRT3%+P0.25%、P0.5%、P0.25% 的处理使菜心地上部分与根系增产分别达 206%、152%;482%、470%;338%、299%;192%、201%;185%和 183%。

[0032] 种植在土壤添加有 3%膨润土或者 1%磷酸氢二铵的菜心干重与对照无显著影响。种植在土壤添加有 3%膨润土和 0.5%磷酸氢二铵(混施),3%膨润土和 0.25%磷酸氢二铵(混施)的菜心地上部分和根系干重最大。

[0033] 种植在土壤添加有 3%膨润土或者 1%磷酸氢二铵的菜心干重与对照无显著影响。种植在土壤添加有 3%膨润土和 0.5%磷酸氢二铵(混施),3%膨润土和 0.25%磷酸氢二铵(混施)的菜心地上部分和根系干重最大。

[0034] 如表 2 所示,与对照相比,种植在各个处理小区的胡萝卜可食用部分干重都有不同程度的增加,处理 PRT3%+P1%、PRT3%+P0.5%、PRT3%+P0.25%、PRT3%、P1%、P0.5%、P0.25% 的处理使菜心地上部分与根系增产分别达 58%、242%、42%、82%、58%、84%和 150%。

[0035] 钝化剂对作物的增产作用表现在以下方面:一是部分钝化剂本身含有一定的营养元素,二是通过抑制重金属的活性,从而使重金属对作物的毒害性减轻。

[0036] 表 1 不同钝化剂及搭配比对四季菜心(干重)的生物量影响

[0037]

处理	地上部分(g)	根系(g)
CK	0.70±0.04c	0.12±0.02c
PRT3%+ P1%	1.76±0.35b	0.36±0.06b
PRT3%+P0.5%	4.00±0.96a	0.68±0.13a
PRT3%+P0.25%	3.20±0.78ab	0.70±0.09a
PRT3%	1.37±0.81bc	0.21±0.02bc
P1%	1.28±0.25bc	0.21±0.05bc
P0.5%	2.10±0.37b	0.34±0.09b
P0.25%	1.98±0.42b	0.38±0.10b

[0038] 不同字母代表处理间具有显著差异 ($p < 0.05$)

[0039] 表 2 不同钝化剂及搭配比对胡萝卜(干重)的生物量影响

[0040]

处理	可食部分(g)
CK	0.76±0.02c
PRT3%+ P1%	1.2±0.3b
PRT3%+P0.5%	2.6±0.04 a
PRT3%+P0.25%	1.08±0.06b
PRT3%	1.38±0.2b
P1%	1.2±0.4b
P0.5%	1.4±0.37b
P0.25%	1.9±0.08 a

[0041] 不同字母代表处理间具有显著差异 ($p < 0.05$)

[0042] 1.5 钝化剂对作物汞含量的影响

[0043] 由图 1-A 中可以看出,对照、PRT3% +P1%、PRT3% +P0.5%、PRT3% +P0.25%、PRT3%、P1%、P0.5%和 P0.25%处理的菜心根系汞含量分别为 6.8、2.5、1.4、1.6、5.1、6.7、4.4 和 5.5mg. kg⁻¹;茎中汞含量分别为 2.3、1.8、1.1、1.3、1.6、3.2、2.2 和 2.1mg. kg⁻¹(图 1-B);叶片汞含量分别为 17.4、12.1、8.4、9.4、13.2、12.2、14.4 和 17.4mg. kg⁻¹(图 1-C)。由此可以发现,膨润土与磷酸氢二铵搭配施用都能显著降低菜心中汞含量。虽然单独施用膨润土或磷酸氢二铵的处理也能降低菜心中汞含量,但是与对照相比在统计学上无显著差异。在所有处理中,添加 3%膨润土和 0.5%磷酸氢二铵对土壤汞的处理钝化效果最好,能使菜心根、茎、叶的汞含量分别降低 84%、52%和 51%,添加 3%膨润土和 0.25%磷酸氢二铵的处理对土壤汞的钝化效果次之,能使菜心根、茎、叶的汞含量分别降低 81%、44%和 46%,但这两个处理并未达到统计学显著差异。

[0044] 叶片中的汞部分可能来自大气,研究发现,种植在汞含量高土壤中的植物其叶片汞含量也相对较高(刘德绍等,2002)。添加钝化剂能降低土壤向大气汞释放通量(李波等,2002)。闫双堆等(2006)通过室内盆栽实验研究发现通过添加腐殖酸物质可以降低土壤中汞的挥发量。因此,添加钝化剂可能通过降低土壤汞释放通量从而降低叶片汞含量。

[0045] 由图2可以看出对照、PRT3%+P1%、PRT3%+P0.5%、PRT3%+P0.25%、PRT3%、P1%、P0.5%和P0.25%处理的胡萝卜可食部分汞含量分别为1.6、1.1、0.7、1.1、1.6、1.6、1.7和1.5mg·kg⁻¹。与对照相比,PRT3%+P1%、PRT3%+P0.5%和PRT3%+P0.25%处理使得汞含量分别降低47%、59%和80%。

[0046] 由以上数据可以发现,膨润土与磷酸氢二铵搭配施用都能显著降低菜心和胡萝卜中汞含量。

[0047] 1.6 钝化剂对土壤汞形态的影响

[0048] 利用连续化学浸提法测定了修复前后土壤有效态汞(包括溶解态与可交换态和特殊吸附态)、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态汞的含量。如图3-(a)所示,膨润土与磷酸氢二铵联合施用的各处理都能有效地降低有效态汞的含量,而单独施加膨润土或磷酸氢二铵的处理都没有此效果。铁锰氧化态是潜在生物可利用态,在一定的条件下也能被植物吸收。从图3-(b)中可以看出,膨润土与磷酸氢二铵复配的各比例都能显著地降低铁锰氧化态汞含量,其降低幅度大于有效态汞,最大减少比例达76%。与修复前相比,修复后土壤有机结合态和残渣态汞的含量无显著的变化(图3-(c)和图3-(d))。

[0049] 钝化剂加入土壤后,主要是通过改变土壤环境如pH、Eh以及发生物理化学反应来改变重金属元素在土壤中的化学形态与赋存状态,降低土壤重金属的活性(曹心德等,2011)。膨润土作为一种天然粘土矿物主要是通过吸附作用降低重金属的生物有效性,磷酸氢二铵作为一种磷酸盐主要是通过与重金属生成沉淀或矿物(McGowen et al.,2001)。在本发明中,单独施用其中的任一物质都没有显著降低有效态汞的含量。膨润土与磷酸氢二铵通过混施后共同作用,可能通过离子交换或共沉淀等作用,降低土壤有效态和铁锰氧化态汞含量。

[0050] 本发明的修复汞污染土壤的钝化剂能有效降低土壤有效态和潜在有效态汞含量(铁锰氧化态),当添加3%的膨润土和0.5%的磷酸氢二铵后,生物有效态和铁锰氧化态汞含量分别降低46%和58%。四季菜心的根系和地上部分干重可分别增加473%和480%,胡萝卜可食部分干重可增加242%。四季菜心根系根、茎和叶中的汞含量分别减少80%、52%和51%,胡萝卜可食部分汞含量减少59%。

[0051] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

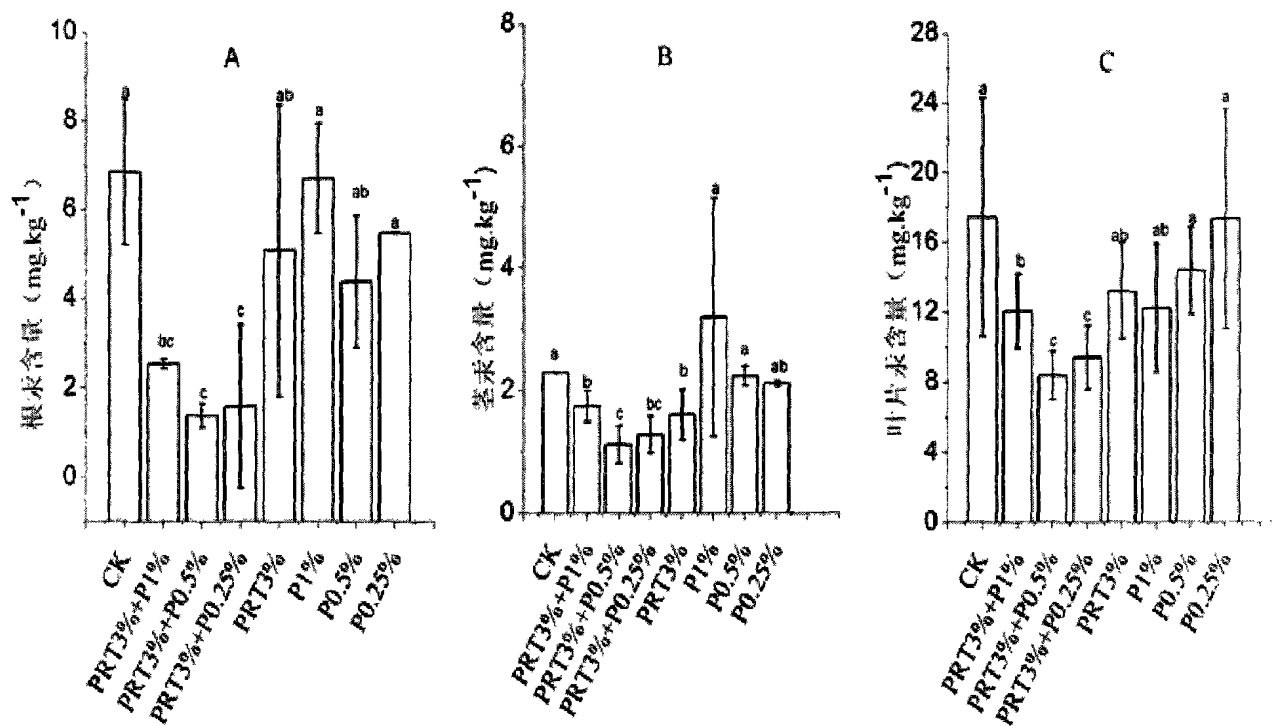


图 1

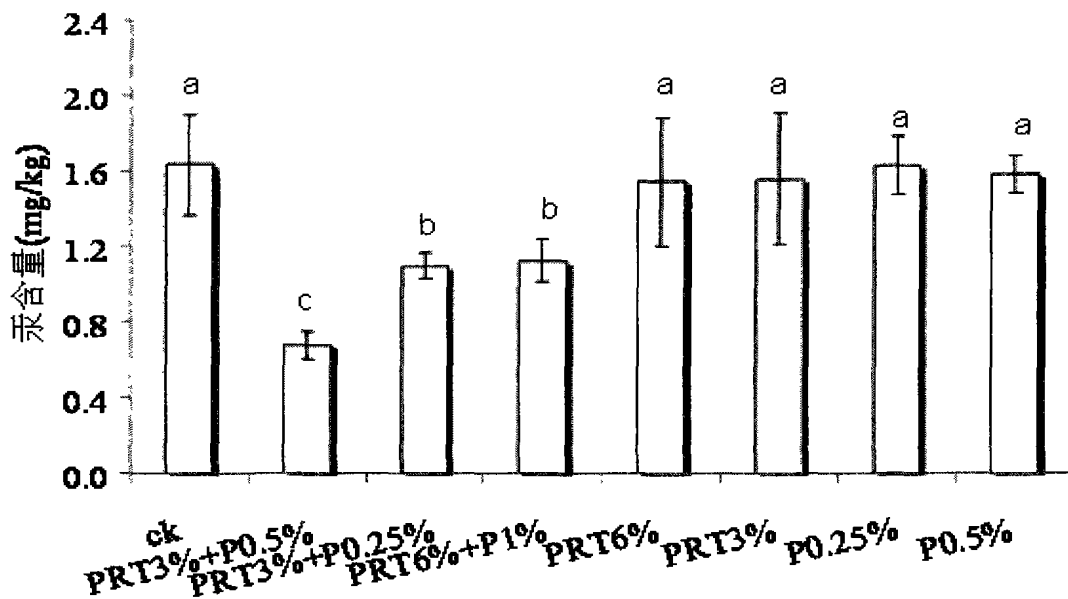


图 2

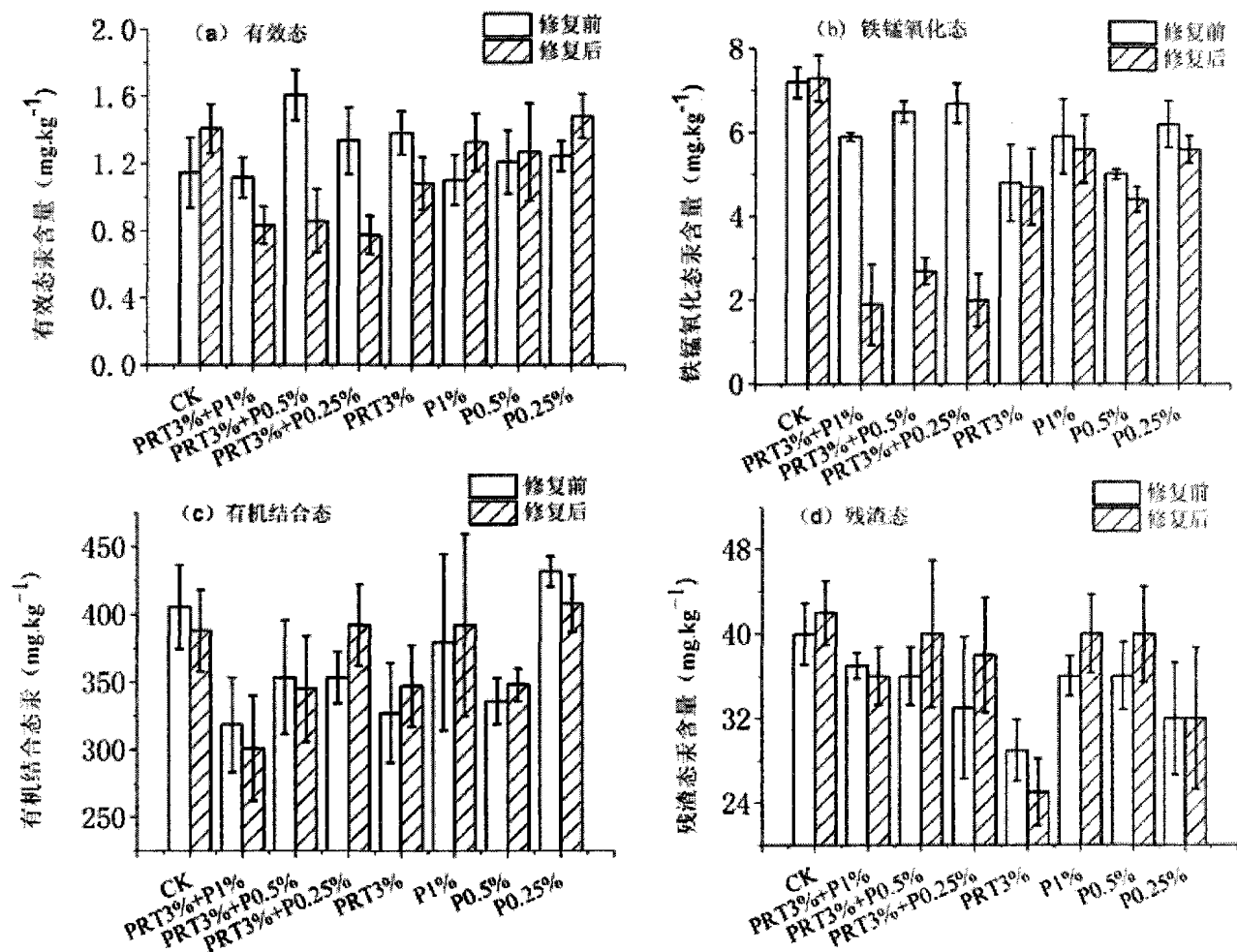


图 3