

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.09.014

沸石、磷矿粉和石灰对土壤铅锌化学形态和生物可给性的影响*

孙晓铨¹ 黄益宗^{1**} 钟敏¹ 伍文^{1,2} 徐峰¹ 刘崇敏^{1,2} 于方明²

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 2. 广西师范大学环境与资源学院, 桂林, 541004)

摘要 通过室内土壤培养实验,研究添加沸石、磷矿粉和石灰3种改良剂对污染土壤Pb、Zn化学形态和生物可给性的影响。结果表明,土壤Pb主要以Fe-Mn氧化物结合态为主,而Zn主要以残渣态为主。改良剂对土壤Pb、Zn化学形态的影响随着培养时间的不同而不同。培养1个月时,2%磷矿粉和2%石灰处理可分别导致土壤醋酸(HOAC)提取态Pb含量下降76.0%和25.6%,3种改良剂处理导致土壤HOAC提取态Zn含量比对照处理降低6.1%—17.0%。培养2个月时,磷矿粉和石灰处理分别导致土壤HOAC提取态Pb含量下降62.8%和39.0%,石灰处理导致土壤HOAC提取态Zn含量下降34.6%。3种改良剂对土壤Pb、Zn的生物可给性也有影响,也随着土壤重金属种类和培养时间的不同而异。培养1个月时,沸石和磷矿粉可分别导致土壤Zn的生物可给性降低15.9%和14.9%,但培养2个月后3种改良剂对Zn的生物可给性却没有影响。研究结果表明,在酸性Pb、Zn复合污染农田土壤中均可以选择这3种改良剂来进行土壤改良,减少重金属的污染风险。

关键词 土壤,改良剂,铅,锌,化学形态,生物可给性。

我国由于矿区尾矿坝坍塌而造成的农田污染事件频繁发生,重金属通过渗透作用进入到土壤中,并在作物可食部位积累,这些受重金属污染的食物经食物链途径进入人体,从而对人类的生命健康造成危害^[1-2]。因此,土壤重金属污染修复是人们亟待解决的环境问题。土壤重金属原位化学修复是一种有效的重金属修复技术。土壤重金属化学钝化修复的研究始于20世纪50年代,人们最早用吸附剂吸附水体中的不同重金属,随后逐渐将该技术应用于土壤重金属的吸附钝化中。一些有效的改良剂如天然沸石、石灰、合成分子筛等被应用于稳定土壤的重金属^[3-4]。化学钝化修复主要是通过矿物表面对重金属的吸附、重金属与有机配体形成稳定的化合物、表面共沉淀和离子交换作用等来阻控重金属的移动和淋溶,达到降低重金属生物有效性的目的^[5]。近年来,应用改良剂对土壤重金属的修复机理研究开展不少^[6-8],并且筛选出了许多有效的重金属污染土壤改良剂。然而不同改良剂对重金属的修复效果受到作物种类、重金属元素类型、土壤性质尤其是农田实际重金属污染情况影响较大,因此针对不同的污染地区必须开发出符合该地区特点的有效的改良剂。

生石灰可以提高土壤的pH值,增加土壤表面的可变负电荷,从而提高其对重金属阳离子的吸附或者与重金属形成碳酸盐沉淀物质。磷矿粉是一种含磷丰富的物质,已有报道它对土壤的Pb、Cu和Zn等有一定的固定效果。沸石为天然或人工合成的矿物,由于其具有颗粒较小、比表面积较大、矿物表面有丰富的负电荷等特点,使其对金属离子具有较强的吸附和离子交换能力^[9-10]。

土壤重金属修复效果常用的评价方法有化学评价方法和生物评价方法。化学评价方法有毒性浸出法(TCLP)、分级提取法(BCR)、生理提取法(PBET)、生物有效性简化提取法(SBET)和Ca(NO₃)₂提取法等;生物评价方法主要是通过测定植物吸收重金属总量、土壤动物对重金属的毒性回避以及土壤酶活性来表征。一些研究报道^[11-12]化学评价方法TCLP和BCR与生物评价方法具有较好的相关性。BCR法用来提取土壤重金属的不同化学形态,可反映土壤重金属的移动性;生物可给性是指重金属在人体胃肠

2012年12月5日收稿。

* 国家重金属污染治理专项“广西环江县大环江流域土壤重金属污染治理工程项目”;中国科学院院地合作项目“江西省典型矿区及周边土壤重金属污染特征及其联合修复技术研发”;国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-001-05)资助。

** 通讯联系人, E-mail: hyz@rcees.ac.cn

道中可溶解且可吸收的部分,反映人体对重金属的最大吸收量,它常常被用来评价土壤重金属的污染风险,SBET法为人们提供一种简便的提取土壤重金属生物可给性的方法.由于BCR法不能模拟人体胃液环境下重金属形态的变化,因此该方法不能真实地反映实际条件下的生物毒性.把BCR法和生物可给性结合起来进行研究,将更能全面地、准确地评价土壤重金属的污染风险以及改良剂对重金属的修复效果^[13-15].崔岩山等^[16-17]综述了Pb、As的生物有效性研究进展并比较研究了PBET和SBET等方法对污染土壤Pb、As生物有效性的评价效果.

采用SBET法来评价改良剂对重金属污染土壤修复的效果研究较少有人报道^[17-18],本文采用BCR法研究添加沸石、磷矿粉和石灰等改良剂对酸性土壤Pb、Zn赋存形态变化的影响,同时结合SBET法^[19]来评价土壤Pb、Zn的生物可给性,为重金属污染土壤的改良剂筛选和修复评价提供理论依据.

1 材料与方 法

1.1 供试土壤和改良剂

供试土壤采自广西环江县污染农田0—20 cm表层土,土壤经自然风干,过2 mm筛后备用.土壤的基本理化性质根据鲁如坤编写的《土壤农业化学分析方法》测定^[20].沸石(ZT)和生石灰(LS)购自桂林灵川县金山思达新型材料厂,磷矿粉(PS)购自湖南省浏阳市湘发钙镁硅肥厂.

供试土壤和改良剂的重金属含量采用王水和高氯酸混酸法消煮,具体步骤为:称0.5 g过0.149 mm的风干土,置入消煮管中,加8 mL王水,室温消化过夜后,在90 °C消煮30 min,升温至120 °C消解4 h,再升温至140 °C消解8 h,直至土壤变灰白,冷却、定容、过0.45 μm水系滤膜后放入4 °C冰箱保存待测.为了进行总量分析质量控制,土壤消解过程加入国家标准物质(GBW07406),最后用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定溶液中的重金属含量,测定结果经计算知Pb和Zn的回收率范围为80%—115%,符合质量控制要求.

土壤有机质含量采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定:称0.2 g过0.149 mm筛的风干土,放入50 mL试管中,加5 mL重铬酸钾和5 mL浓硫酸,摇匀后,放入恒温箱100 °C下加热90 min,冷却后加水定容至50 mL,摇匀放置过夜后取其上清液进行比色.pH测定:称取10 g土壤,加入25 mL无CO₂蒸馏水(土/水=1:2.5),振荡半小时后,静置分层,采用DELTA 320 pH仪测定土壤中的pH值.改良剂及土壤基本理化性质见表1.

表1 供试土壤和改良剂的基本理化性质

Table 1 Physi-chemical properties of soil and amendments used

	pH ^a	OM ^b /(g·kg ⁻¹)	Pb ^c /(mg·kg ⁻¹)	Zn/(mg·kg ⁻¹)
土壤	5.81	41.40	468.80	319.00
沸石	8.27	— ^d	0.43	4.48
磷矿粉	8.05	—	2.74	51.00
石灰	12.56	—	0.83	4.92

a: 采用土水比1:2.5测定; b: 有机质含量; c: Pb、Zn重金属总量采用王水消解法; d: “—”表示未检测出

1.2 实验设计

试验共设4个处理:对照CK(未添加改良剂),添加2% (W/W)沸石(ZT),添加2% (W/W)磷矿粉(PS),添加2% (W/W)石灰(LS).每个处理各称取Pb、Zn污染土100 g,将改良剂拌入污染土中,充分混匀后,放入一次性培养纸杯中,然后调节水分至土壤田间持水量的70%,在25 ± 2 °C恒温培养间内培养,每天用称量法补充蒸发损失的水分,使其保持田间持水量的70%.培养30 d和60 d后每个处理各取出3个重复,测定其pH,并对土壤进行BCR分级分析和生物可给性分析(SBET),每个处理共设6个重复.

1.3 重金属的分级提取

采用Rauret等^[21]改进的BCR分级提取法提取污染土中Pb、Zn的化学形态.经BCR法顺序提取后,每步的提取溶液及最后残渣采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试,将Pb、Zn分级提取各

形态之和与总量比计算回收率,各处理 Pb、Zn 的回收率范围为 80%—110%,满足质量控制要求. BCR 分级提取具体步骤为:

(1)HOAC 提取态:简称 B1 态,称 1 g(过 60 目)土壤,置于 100 mL 离心管中,加 40 mL $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液,室温下振荡 16 h,在 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 20 min,上清液过滤后上 ICP-OES 测定 Pb、Zn 含量. 残留物用 20 mL 去离子水冲洗,于 $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 15 min,洗涤液弃去.

(2)Fe-Mn 氧化物结合态:简称 B2,加 40 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 于步骤 1 残渣中,室温振荡 16 h,同步骤 1 离心、过滤、洗涤、测定.

(3)有机结合态:简称 B3 态,加 $8.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 溶液 10 mL 于步骤 2 残渣中,室温下放置 1 h,间歇振荡. 然后于 $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴中加热 1 h,去盖继续消解,直至管中 H_2O_2 剩余 1—2 mL. 再往管中加 10 mL H_2O_2 , $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴加热至近干. 冷却后,加 50 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (浓硝酸调 pH 值至 2.0 ± 0.1),室温振荡 16 h,分离测定.

(4)残渣态:简称 B4 态,采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 混酸体系对步骤 3 剩余的残渣进行消煮,测定 Pb 和 Zn 含量.

1.4 SBET 提取程序

SBET 是研究者开展重金属污染土壤风险评价的一种 *in vitro* 实验方法,表征重金属对人体和动物的生物可给性^[19,22]. 其步骤为:取培养后的风干土壤(过 0.25 mm 筛)0.3 g 放入 50 mL 聚四氟乙烯瓶中,每个处理加 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨基乙酸溶液(用一定浓度的 HCl 调 pH 值至 1.5)30 mL,于 37°C 恒温水浴振荡器中振荡 1 h,用一次性注射器吸取 10 mL 提取液并过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,测其滤液的 pH 值,如若 pH 值不在 1.5 ± 0.5 范围内,属不成功实验,需要重新实验. ICP-OES 测定滤液中的 Pb 和 Zn 含量.

1.5 数据统计分析

用 Microsoft Excel 和 SPSS18 相结合,对不同处理数据进行单因素方差分析(ANOVA)和 Duncan 检验多重比较($P < 0.05$),数据以平均值 \pm 标准值误差表示. 绘图采用 Origin8.5 完成.

2 结果与讨论

2.1 改良剂对土壤 pH 的影响

pH 的改变会导致土壤重金属化学形态发生变化,影响土壤对重金属的吸附及重金属的有效性. 土壤添加沸石、磷矿粉和石灰均显著性地提高土壤的 pH 值 ($P < 0.05$, 表 2). 与对照相比,培养 1 个月后,2% 沸石、2% 磷矿粉和 2% 石灰可分别提高土壤 pH 值 0.10、1.42 和 2.33,培养 2 个月分别提高 0.06、1.62 和 2.43,其中添加石灰处理 pH 提高最大,磷矿粉次之,沸石提高最小. 沸石、磷矿粉和石灰处理之间存在着显著性的差异,这与石灰对土壤 pH 影响较大,沸石对土壤 pH 影响较小的报道相一致^[23]. 在南方酸性的重金属污染土壤中 pH 值的提高对农作物的生长发育非常有利.

表 2 改良剂添加对土壤 pH 的影响

Table 2 Effect of amendments on the pH value of soil

处理	1 个月	2 个月
CK	$5.86 \pm 0.01 \text{ a}$	$5.81 \pm 0.03 \text{ a}$
ZT	$5.96 \pm 0.01 \text{ b}$	$5.87 \pm 0.02 \text{ b}$
PS	$7.28 \pm 0.02 \text{ c}$	$7.43 \pm 0.01 \text{ c}$
LS	$8.19 \pm 0.04 \text{ d}$	$8.24 \pm 0.02 \text{ d}$

注:平均值 \pm 标准误差; 同列不同字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$); CK: 未对照处理, ZT: 添加沸石处理, PS: 添加磷矿粉处理, LS: 添加石灰处理

2.2 改良剂对土壤 Pb 化学形态和生物可给性的影响

土壤中重金属的形态决定了它的生物有效性和其对生态环境的危害程度. 改良剂的应用可通过降低重金属的生物有效性来减轻其对人体和生态环境的危害,因此,测定土壤重金属的有效性可以判定重金属污染土壤的改良效果^[24]. 重金属的酸提取态和铁锰氧化态被认为在土壤中移动性较强,并且容易

被生物所吸收利用,它们会对环境造成很大的风险^[25-26].

改良剂对土壤 Pb 化学形态分布的影响见图 1,BCR 分级提取结果表明,土壤 Pb 主要以 Fe-Mn 氧化物结合态为主,占土壤 Pb 总量的 80.6%—90.7% (培养 1 个月),而酸提取态所占的百分比比较低,占土壤 Pb 总量的 2.1%—10.9%,这与一些研究者得出的 Fe-Mn 氧化物结合态是土壤 Pb 主要形态的结果相一致^[26]. 由于改进的 BCR 分级提取法采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 进行提取,所以提高了土壤中的 Fe-Mn 氧化态 Pb 含量,该结果与 Rauret 等^[21, 27]的报道一致. 添加磷矿粉和石灰处理可显著地降低了土壤 Pb 的 HOAC 提取态比率($P < 0.05$),并提高了 Fe-Mn 氧化物结合态和有机结合态 Pb 所占的百分比(图 1). 与对照相比,添加 2% 磷矿粉和 2% 石灰处理可分别降低土壤 HOAC 提取态 Pb 76.0% 和 25.6% (培养 1 个月),62.8% 和 39.0% (培养 2 个月)(见表 3),同时 HOAC 提取态 Pb 占总量的百分比也呈降低趋势. 添加 2% 沸石对培养一个月和两个月的土壤 HOAC 提取态 Pb 的化学形态影响不明显. 这可能是由于添加磷矿粉和石灰处理使土壤 pH 值显著升高,从而促进了土壤中 Pb 由移动性较强的有效态向移动性较弱的 Fe-Mn 氧化结合态转化,而沸石对土壤 pH 的影响相对较小,故对土壤中 Pb 的形态影响较小. 本研究中添加磷矿粉处理降低土壤 HOAC 提取态 Pb 的能力强于石灰处理,这是由于土壤添加磷矿粉后溶出的磷酸根容易与 Pb 离子发生化学反应,形成溶解度很低的磷酸铅沉淀,即使在 pH 值大于 5 时,磷酸铅也较难溶解. 而石灰属于 pH 依赖型的改良剂,pH 值的升高促使 Pb 与氢氧化物形成移动性较低的沉淀,但是在强碱条件下(大约 $\text{pH} > 6$),土壤 Pb 容易形成可溶性的 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$,从而提高 Pb 的移动性^[9]. 尽管 pH 值是影响土壤 Pb 形态转化的一个主要因素,但是土壤磷含量、有机质含量、氧化还原电位和阳离子交换量等也对土壤 Pb 形态转化产生影响.

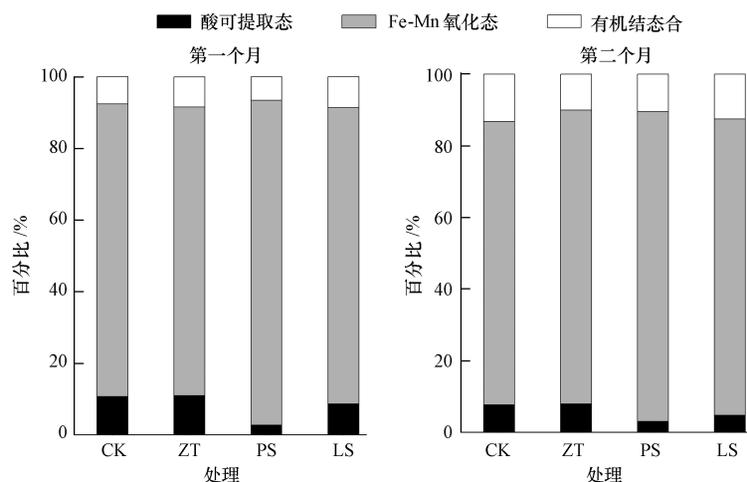


图 1 改良剂对土壤 Pb 化学形态的影响

Fig. 1 Effect of amendments on the fractionation of Pb in soil

表 3 改良剂对土壤 HOAC 提取态和生物可给性 Pb 含量的影响

Table 3 Effect of amendments on the Pb contents of HOAC extraction state and bio-accessibility in soil

处理水平	HOAC 提取态 Pb 含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		Pb 生物可给性/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
	1 个月	2 个月	1 个月	2 个月
CK	$60.52 \pm 3.01 \text{ a}$	$36.25 \pm 3.26 \text{ a}$	$369.58 \pm 5.18 \text{ a}$	$385.66 \pm 16.50 \text{ ab}$
ZT	$57.97 \pm 1.05 \text{ a}$	$36.71 \pm 2.58 \text{ a}$	$347.12 \pm 7.47 \text{ b}$	$397.90 \pm 11.92 \text{ a}$
PS	$14.50 \pm 0.82 \text{ c}$	$13.49 \pm 0.95 \text{ c}$	$346.75 \pm 4.65 \text{ b}$	$346.46 \pm 3.48 \text{ c}$
LS	$45.02 \pm 0.80 \text{ b}$	$22.11 \pm 2.65 \text{ b}$	$374.09 \pm 10.62 \text{ a}$	$361.98 \pm 15.85 \text{ bc}$

注:平均值 \pm 标准误差($n=3$); 同列不同字母表示处理间差异显著($P < 0.05$).

从表 3 看出,培养 1 个月时,土壤添加 2% 沸石和 2% 磷矿粉导致 Pb 的生物可给性由对照处理的 $369.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别降低到 $347.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $346.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降低比率分别为 6.1% 和 6.2%. 培养 2 个月时,土壤添加 2% 磷矿粉导致 Pb 的生物可给性由对照处理的 $385.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $346.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降低比率为 10.2%. 磷矿粉的作用机理主要是通过离子交换和共沉淀形成难溶于水

的磷氯铅矿 $[Pb_5(PO_4)_3X, X = F, Cl, B, OH]$ 化合物,从而降低土壤 Pb 的毒性^[28-29]. Cao^[30]的研究也表明 $[Pb_{10}(PO_4)_6F_2]$ 是含磷化合物固定 Pb 的主要形成产物. 不管是培养 1 个月还是培养 2 个月,添加石灰对土壤 Pb 的生物可给性影响不显著. 分级提取法 (BCR) 和生物有效性简化提取法 (SBET) 的结合是评价重金属元素毒性的有效评价方法之一. 由分析结果知,培养 1 个月和 2 个月后,添加磷矿粉处理能同时显著降低该土壤中 Pb 的 HOAC 提取态和生物可给性,表明该改良剂对于稳定酸性土壤中元素 Pb 的移动性并降低其对人类的健康有明显的效果.

2.3 改良剂对土壤 Zn 化学形态和生物可给性的影响

图 2 为改良剂对土壤 Zn 化学形态分布的影响. 从图 2 可以看出,土壤中 Zn 主要以残渣态为主,占土壤总 Zn 含量的 53.7%—61.4%,有机结合态 Zn 占 13.6%—15.7%,Fe-Mn 氧化物结合态 Zn 占 17.6%—23.3% 和 HOAC 提取态 Zn 占 7.4%—8.3% (培养 1 个月). 培养 1 个月后,2% 沸石、2% 磷矿粉和 2% 石灰处理均可以显著地降低土壤 HOAC 提取态 Zn 含量,与对照处理相比其含量分别降低 6.1%、12.9% 和 17.0%,并提高残渣态和 Fe/Mn 氧化物结合态 Zn 含量($P < 0.05$),见图 2 和表 4. 培养两个月时除了 2% 石灰处理显著地降低土壤 HOAC 提取态 Zn 含量外(34.6%),添加沸石和磷矿粉土壤 HOAC 提取态 Zn 含量降低效果不明显. 沸石除了对 Zn 具有吸附功能外还可以对 Zn 进行解吸^[31],这可能是导致培养两个月时沸石对 Zn 固定效果不明显的原因之一.

培养 1 个月后,2% 沸石和 2% 磷矿粉导致土壤 Zn 的生物可给性含量由对照处理的 $34.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别降低到 $29.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $29.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降低比率分别为 15.9% 和 14.9%. 但是培养 2 个月后 3 个改良剂处理对土壤 Zn 的生物可给性影响不显著. 随着培养时间的延长,沸石和磷矿粉对 Zn 生物可给性的影响降低,这是由于在人体胃液酸性环境 ($\text{pH} = 1.5$) 和其他离子的共存下,改良剂表面的吸附位点竞争作用不断增强,从而导致其对 Zn 的生物可给性影响不明显^[9]. 这与赤泥的效果不一样,培养 1—3 个月赤泥均能显著地降低土壤 Zn 的生物可给性含量^[17].

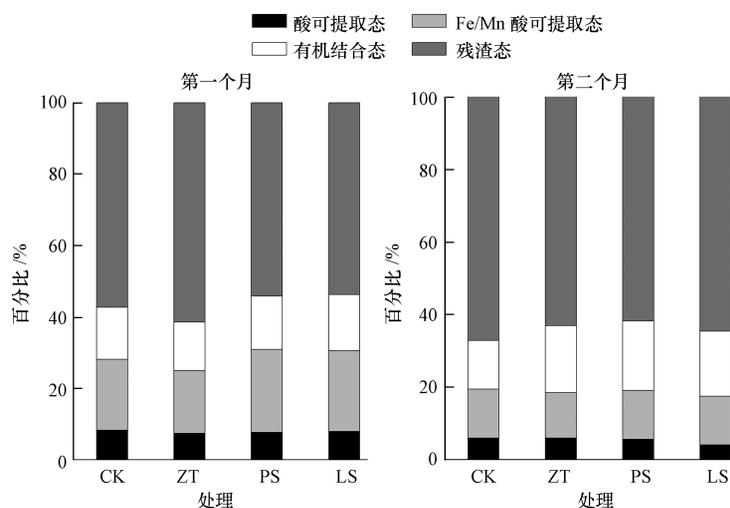


图 2 改良剂对土壤 Zn 化学形态的影响

Fig. 2 Effect of amendments on the fractionation of Zn in soil

表 4 改良剂对土壤酸可提取态 Zn 含量和生物可给性的影响

Table 4 Effect of amendments on the Zn contents of HOAC extraction state and bio-accessibility in soil

处理水平	HOAC 提取态 Zn 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		Zn 生物可给性 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
	1 个月	2 个月	1 个月	2 个月
CK	$24.33 \pm 0.61 \text{ a}$	$15.13 \pm 0.62 \text{ a}$	$34.58 \pm 0.31 \text{ a}$	$33.96 \pm 1.66 \text{ a}$
ZT	$22.85 \pm 0.29 \text{ b}$	$14.37 \pm 1.06 \text{ a}$	$29.09 \pm 1.96 \text{ b}$	$30.13 \pm 0.73 \text{ a}$
PS	$21.18 \pm 0.33 \text{ c}$	$14.28 \pm 0.57 \text{ a}$	$29.44 \pm 2.16 \text{ b}$	$32.54 \pm 2.14 \text{ a}$
LS	$20.20 \pm 0.14 \text{ d}$	$9.89 \pm 0.63 \text{ b}$	$33.97 \pm 0.71 \text{ a}$	$31.77 \pm 1.84 \text{ a}$

注:平均值 \pm 标准误差; 同列不同字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$).

3 结论

(1) 土壤添加沸石、磷矿粉和石灰均显著性地提高土壤的 pH, 尤其是石灰和磷矿粉处理 pH 提高较大。

(2) 土壤 Pb 主要以 Fe-Mn 氧化物结合态为主。与对照相比, 添加 2% 磷矿粉和 2% 石灰处理可分别导致土壤 HOAC 提取态 Pb 含量下降 76.0% 和 25.6% (培养 1 个月), 62.8% 和 39.0% (培养 2 个月)。培养一个月沸石和磷矿粉处理均可以降低土壤 Pb 的生物可给性含量。

(3) 土壤中 Zn 主要以残渣态为主。培养 1 个月后, 沸石、磷矿粉和石灰处理均可以显著地降低土壤 HOAC 提取态 Zn 含量, 2% 沸石和 2% 磷矿粉导致土壤 Zn 的生物可给性含量分别比对照处理降低 15.9% 和 14.9%, 但是培养 2 个月后 3 种改良剂处理对 Zn 的生物可给性含量并无显著性影响。

参 考 文 献

- [1] Basta N T, Gradwohl R, Sneath K L, et al. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(4): 1222-1230
- [2] Madrid F, Romero A S, Madrid L, et al. Reduction of availability of trace metals in urban soils using inorganic amendments [J]. *Environmental Geochemistry Health*, 2006, 28(4): 365-373
- [3] Shi W Y, Shao H B, Li H, et al. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(1): 1-6
- [4] Querol X, Alastuey A, Moreno N, et al. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash [J]. *Chemosphere*, 2006, 62(2): 171-180
- [5] 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
- [6] Lombi E, Hamon R E, McGrath S P, et al. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 979-984
- [7] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷迁移的影响 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26: 1140-1144
- [8] 高卫国, 黄益宗, 孙晋伟, 等. 赤泥和堆肥对土壤锌形态转化的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(3): 879-883
- [9] 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): 1441-1453
- [10] Friesl W, Friedl J, Platzer K. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: Batch, pot and field experiments [J]. *Environmental pollution*, 2006, 144(1): 40-50
- [11] Lee S H, Park H, Koo N, et al. Evaluation of the effectiveness of various amendments on trace metals stabilization by chemical and biological methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1/3): 44-51
- [12] 章明奎, 普锦成. 化学提取方法快速评估污染土壤中生物可消化性铅 [J]. *广东微量元素科学*, 2008, 15(10): 48-52
- [13] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展 [J]. *环境科学*, 1996, 7(1): 89-92
- [14] Nicholas B, Gradwohl R. Estimation of Cd, Pb, and Zn Bioavailability in smelter contaminated soils by a sequential extraction procedure [J]. *Journal of Soil Contamination*, 2000, 9(2): 149-164
- [15] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥对污染土壤 Pb、Zn 化学形态和生物可给性的影响 [J]. *环境工程学报*, 2010, 4(6): 65-69
- [16] 崔岩山, 陈晓晨, 付瑾. 污染土壤中铅、砷的生物可给性研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19(2): 480-486
- [17] 崔岩山, 陈晓晨, 朱永官. 利用 3 种 in vitro 方法比较研究污染土壤中铅、砷生物可给性 [J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 414-419
- [18] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥和骨灰对酸性土壤 As 化学形态及其生物可给性的影响 [J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 383-387
- [19] Kim J Y, Kim K W, Lee J U, et al. Assessment of as and heavy metal contamination in the vicinity of duckum AU-Ag mine, Korea [J]. *Environmental Geochemistry Health*, 2002, 24: 215-227
- [20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [21] Rauret G, López-Sánchez J F. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2(3): 228-233
- [22] Madrid F, Díaz-Barrientos E, Florido M C, et al. Inorganic amendments to decrease metal availability in soils of recreational urban areas:

- Limitations to their efficiency and possible drawbacks [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008, 192(1/4): 117-125
- [23] 杭小帅, 周建民, 王火焰, 等. 粘土矿物修复重金属污染土壤 [J]. *环境工程学报*, 2007, 1(9): 114-119
- [24] 林大松, 刘尧, 徐应用, 等. 海泡石对污染土壤镉-锌有效态的影响及其机制 [J]. *北京大学学报*, 2010, 46(3): 346-350
- [25] Bacon J R, Davidson C M. Is there a future for sequential chemical extraction? [J]. *Analyst*, 2008, 133(1): 25-46
- [26] Akkajit P, Tongcumpou C. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium [J]. *Geoderma*, 2010, 156(3/4): 126-132
- [27] Arnich N, Tongcumpou C. *In vitro* and *in vivo* studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 124(1): 139-149
- [28] Scheckel K G, Ryan J A, Allen D, et al. Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: Method limitations [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 350(1/3): 261-72
- [29] Huang Z Z, Chen T, Yu J. Lead contamination and its potential sources in soils of Fujian, China [J]. *Environmental Geochemistry Health*, 2012, 34: 55-65
- [30] Cao X, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 435-444
- [31] 李利敏. 不同复合材料对锌在土壤中形态转化的影响 [D]. 西北农林科技大学硕士论文, 2004

Effects of zeolite, phosphate rock and limestone on fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in soil

SUN Xiaohua¹ HUANG Yizong^{1*} ZHONG Min¹ WU Wen^{1,2} XU Feng¹
LIU Chongmin^{1,2} YU Fangming²

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

2. Environmental and Resource institute, Guangxi normal university, Guilin, 541004, China)

ABSTRACT

Effects of zeolite, phosphate rock and limestone on the fractionation and bio-accessibility of lead (Pb) and zinc (Zn) in soil were studied by using soil culture experiment. The results showed that the fractionations of Pb mainly exist in Fe-Mn oxidation, and Zn exist in residual fractionation. The effect of amendments on the fractionation of Pb and Zn in soil differed with soil incubation time. After one month incubation, the treatment of adding 2% (W/W) phosphate rock and limestone lowered the concentration of HOAC-soluble Pb by 76.0% and 25.6% respectively, comparing with the control. Addition of zeolite, phosphate rock and limestone reduced HOAC-soluble Zn within soil from 6.1% to 17.0% in one month incubation. After two month incubation, the treatment of adding phosphate rock and limestone lowered HOAC-soluble Pb by 62.8% and 39.0% in soil, and a 34.6% reduction of HOAC-soluble Zn was found in limestone treatment. Though these three amendments all affected the bio-accessibility of Pb and Zn in soil, the effect differed with the type of heavy metals and incubation time. The bio-accessibility of Zn in zeolite and phosphate rock treatments decreased by 15.9% and 14.9% after one month incubation, but these three amendments showed less effects on the bio-accessibility of Zn after two month incubation. This study suggests that zeolite, phosphate rock and limestone can be used to remediate Pb- and Zn-contaminated soils.

Keywords: soil, amendments, lead, zinc, fractionation, bio-accessibility.