

符式锦, 吴岳峻, 何书海, 等. 废弃泡沫混凝土对土壤中镉、砷的赋存形态和油麦菜吸收特征的影响[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2952-2954.

FU Shijin, WU Yuejun, HE Shuhai, et al. Effects of waste foam concrete on the passivation of cadmium and arsenic in soil and the total amount of plant enrichment[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2952-2954.

废弃泡沫混凝土对土壤中镉、砷的赋存形态和油麦菜吸收特征的影响

符式锦 吴岳峻 何书海 王海妹*

(海南省生态环境监测中心, 海口, 571126)

摘要 以废弃泡沫混凝土为原料制备土壤重金属钝化剂, 矿山土壤添加钝化剂后进行盆栽实验, 探索在不同钝化剂用量下土壤中镉、砷的形态比例变化, 以及镉、砷在土壤-油麦菜介质中迁移转化. 实验表明, 泡沫混凝土中含有大量碳酸盐等水泥水化产物, 并含有 Fe、Al 等元素. 随着钝化剂添加量的增大, 土壤中镉的交换态比例由 97% 降至 55%, 主要转化为碳酸盐态、铁锰氧化态及腐植酸态. 油麦菜干重中的镉含量由 $4.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $2.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤中砷的腐植酸态比例由 33% 降至 24%, 转化为铁锰氧化态及离子交换态. 油麦菜中砷含量由 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 提至 $0.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 研究结果显示废弃泡沫混凝土对土壤中的镉具有一定的钝化作用, 可降低植物对土壤中镉的吸收.

关键词 泡沫混凝土, 土壤, 油麦菜, 重金属形态, 迁移转化.

Effects of waste foam concrete on the passivation of cadmium and arsenic in soil and the total amount of plant enrichment

FU Shijin WU Yuejun HE Shuhai WANG Haimei*

(Hainan Ecological Environment Monitoring Center Station, Haikou, 571126, China)

Abstract: Soil samples were collected from the mine soil and planted as lettuce as a hyperaccumulator. Pot experiments were conducted to explore the change of the proportion of cadmium and arsenic in soil and the difference of migration and transformation in soil lettuce. The results show that foam concrete contains a large amount of carbonate and cement hydration products, and contains Fe, Al and other elements. With the increase of the amount of passivator, the ion exchange state of Cd in soil decreased from 97% to 55%, and it was transformed into carbonate state, iron manganese oxide state and humic acid state. The content of Cd in the dry weight of lettuce decreased from $4.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $2.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the proportion of humic acid state of As in the soil decreased from 33% to 24%, which was transformed into iron manganese oxidation state and ion exchange state. The content of As in the dry weight of lettuce increased from $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $0.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Therefore, the waste foam concrete has a certain passivation effect on heavy metals in the soil, which can reduce the migration ability of heavy metals from soil to plants.

Keywords: foam concrete, soil, lettuce, heavy metal speciation, migration and transformation.

在土壤重金属污染修复中, 原位钝化修复在我国应用较为广泛, 尤其在矿区污染修复中. 钝化剂按成分主要分为有机钝化剂、无机钝化剂. 在矿区等土壤重金属污染地区, 往往需要通过回填矿坑来达到修复环境的目的, 而回填需要大量材料, 且应不造成严重的二次污染, 甚至应该使得因开采行为造成的有害重金属释放量减少. 废弃混凝土作为建筑固体废物, 其数量巨大, 堆放或掩埋处理会侵占大量土地. 废弃混凝土中部分成分与无机钝化剂的主要成分相同, 因此, 探究以废弃混凝土作为矿区回填材料, 修复土壤重金属污染具有重要意义.

本研究采集了海南某金矿区的复合重金属污染土壤, 以废弃泡沫混凝土为钝化剂, 通过添加不同质量比例的钝化剂后种植富集植物(油麦菜), 对比钝化前后土壤中镉、砷的形态变化及油麦菜介质中镉、砷的迁移转化情况, 探究了以废弃混凝土作为钝化剂对矿区重金属污染土壤修复的可行性.

1 实验部分 (Environmental section)

1.1 实验材料

选用废弃粉煤灰泡沫混凝土, 将其破碎后取过 0.075 mm 筛的颗粒再酸化中和至 pH=7, 滤去液体后 105 °C 烘干颗

* 通讯联系人, Tel: 13519805396, E-mail: wanghaimei1985@163.com

粒,取烘干颗粒作为钝化剂。

采集海南省某金属矿区的表层土壤,自然风干后去除杂物,破碎后过 100 目筛,按 0%、0.2%、0.6%、1.0% 的质量比例添加钝化剂,取混合均匀后的土壤 500.0 g 装盆进行盆栽试验,对培植后土壤进行重金属形态含量测定。

以油麦菜作为富集植物,取水培 3 d 出芽后的油麦菜苗转移栽培至盆栽中,培植 30 d。

1.2 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES):ICAP7200,美国 Thermo 公司;傅里叶红外光谱仪(FTIR):FTIR650,天津港东科学与技术发展有限公司;X 射线衍射仪(XRD):DX-2700BH,丹东浩元仪器有限公司;X 射线荧光光谱仪(XRF):S8-Tiger,德国 Bruker 公司。

1.3 实验方法

分别采用 FTIR 和 XRD 对钝化剂进行表征。FTIR 分析:将钝化剂烘干,粉碎后压片,波数范围为 3500—400 cm^{-1} ,分辨率为 4.0 cm^{-1} 。XRD 析:将钝化剂烘干,粉碎,研磨至 200 目以下,取过筛粉末用于 XRD 分析。分析条件为 5°—70°,40 KV,40 mA。XRF 分析:称量钝化剂,以硼酸作为制片剂进行压片后测定。

植物体内重金属含量测定:将油麦菜从茎基处将根部剪断,用去离子水清洗地上部分后于 105 $^{\circ}\text{C}$ 杀青 30 min,最后于 65 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重并称量干重,最后取 0.2 g 烘干油麦菜于 10 mL 的 10% HNO_3 中消解 24 h 待测。

土壤中金属形态测定:(1)水溶态:称取 2.50 g 土壤样品,加入 25.0 mL 蒸馏水振荡 2 h,取上清液测定,保留残渣。(2)离子交换态:用 100 mL 去离子水洗涤水溶态残渣,加入 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化镁溶液 25.0 mL,振荡 2 h 后取上清液测定。(3)碳酸盐态:用 100 mL 去离子水洗涤离子交换态残渣,加入 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸钠溶液 25.0 mL,振荡 5 h 后取上清液测定。(4)腐植酸结合态:用 100 mL 去离子水洗涤碳酸盐态残渣,加入 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 焦磷酸钠溶液 50 mL,振荡 3 h,保留残渣。取 10 mL 上清液加入 5.0 mL 浓 HNO_3 、1.0 mL 浓 HClO_4 加热消解至白烟冒尽,用 1.0 mL HCl (1+1) 清洗消解管后定容至 10 mL,取定容后的溶液 1.0 mL,加入 2 滴 HNO_3 (1+1),用水在此定容至 10 mL 后测定。(5)铁锰氧化态:用 100 mL 去离子水洗涤腐植酸态残渣,加入 0.25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺-盐酸溶液 50 mL,取上清液测定。(6)强有机结合态:用 100 mL 去离子水洗涤铁锰氧化态残渣,加入 0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓 HNO_3 3.0 mL 和 5.0 mL H_2O_2 ,于 83 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 1.5 h 后加入 3.0 mL H_2O_2 继续水浴 1 h,取出冷却后再加入 0.32 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵-硝酸溶液 2.5 mL,并用去离子水定容至 50 mL,取上清液测定。(7)残渣态前处理主要参考《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766—2015),用 40.0 mL 去离子水洗涤强有机态残渣后风干磨细过 200 目筛,称取 0.20 g 过筛残渣加少量水浸湿,加入 1 mL 盐酸、4 mL 硝酸、1 mL 浓氢氟酸和 1 mL 双氧水,密闭微波消解后冷却至室温,于 150 $^{\circ}\text{C}$ 敞口赶酸至近干,最后用水定容至 25.0 mL,取上清液测定。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 材料 FTIR、XRD 和 XRF 表征

钝化剂 FTIR 及 XRD 分析结果可见,废弃泡沫水泥材料中在 1454 cm^{-1} 和 875 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 吸收峰^[1],1635 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ (— COO^-) 吸收峰及 968 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}(\text{C}-\text{S}-\text{H})$ ^[2]。XRD 分析发现,在 $2\theta=11.5^{\circ}$ 为钙矾石的衍射峰,说明在材料内存在疏松多孔的钙矾石结晶。 $2\theta=22.0^{\circ}$ 和 $2\theta=27.7^{\circ}$ 为钙长石的衍射峰,材料中存在大量含 Ca^{2+} 的晶体,可以为土壤中提供大量 Ca^{2+} ,有助于离子交换的进行。而方解石成分则主要提供重金属转换为碳酸盐态所需的 CO_3^{2-} 。此外,材料中的水化硅酸钙($\text{C}-\text{S}-\text{H}$)为三维立体网格结构的水泥水化产物,对重金属不仅具有吸附、替代和沉淀等作用,还提供了金属离子进入材料颗粒内部的主要通道,通过再水化而起到封裹的作用,进一步固化重金属^[3]。

通过 XRF 对钝化剂的化学组成进行分析后发现(表 1),钝化剂成分主要以 SiO_2 和 CaO ,钝化剂中的 Fe、Al 等元素可以在 pH 值升高的条件下促使土壤中 Cd、As 离子与铁锰氧化物结合,促使重金属由离子交换态向铁锰氧化态转换。

表 1 废弃泡沫混凝土钝化剂化学组成

Table 1 Chemical compositions of passivating agent

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3	CO_2	SO_3
W/%	0.54	1.55	7.86	34.15	0.53	37.2	5.68	10.81	1.68

2.2 钝化剂用量对土壤中 Cd、As 形态含量的影响

随着钝化剂使用量的增加(表 2),原土壤的 pH 值由 6.94 上升至 8.22,有机质(SOM)含量由 23.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至 27.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有机质中的羧基、羟基等基团可以与金属离子发生离子交换、络合等作用,从而使得离子交换态含量降低。此外,钝化剂中的 Fe、Al 等的氧化物及 SOM 可以提高土壤中的阳离子交换量(CEC)。通过对比种植后土壤中的 Cd、As 的总含量可以发现,油麦菜的单次种植对土壤中的 Cd、As 吸收效应并不明显,Cd、As 含量变化不大。

随着钝化剂使用量的增加,土壤中 Cd 不同形态的比例有着明显变化。不添加钝化剂的土壤中 Cd 形态主要以离子交换态为主,达到了 97% 的比例,随着钝化剂用量从 0.0% 增加至 1.0%,Cd 的离子交换态比例由 97% 降至 55%,而碳酸盐态比

例由 0.1% 增至 10%, 腐植酸态由 0.3% 增至 11%, 铁锰氧化态由 0.9% 增至 23%.

表 2 不同钝化剂用量下土壤物理化学性质

Table 2 Physical and chemical properties of soil with different amounts of passivating agent

	pH	CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	SOM/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Cd/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		As/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
				种植前	种植后	种植前	种植后
原土壤	6.94	12.21	23.5	53.38	51.34	82.29	81.79
0.2%钝化剂-土壤	7.40	12.79	24.7	53.38	52.28	82.29	82.23
0.6%钝化剂-土壤	8.02	13.30	25.1	53.38	51.21	82.29	81.04
1.0%钝化剂-土壤	8.22	13.69	27.7	53.38	52.07	82.29	80.95

土壤中 As 的不同形态比例与 Cd 存在着巨大差异,其主要以铁锰氧化钛及腐植酸态存在于土壤中,离子交换态比例较低.随着入钝化剂用量由 0.0% 增加至 1.0%,其离子交换态比例由 2% 增高至 5%,而腐植酸态比例由 33% 降低至 24%. Cd 与 As 存在这竞争吸附与竞争活化的关系,随着土壤中 Cd 离子交换态的减少,As 更易于由其他形态释放至水中.而 As 溶解度与环境 pH 具有一定相关性,随着 pH 值的升高,As 以溶解性较强的亚砷酸盐的形式存在;泡沫混凝土中含有大量的 Fe、Al 元素,随着钝化剂的加入,土壤中的铁锰氧化物含量也会增加,使得 As 的铁锰氧化态比例由 61% 增加至 64%.由此可见,水泥基钝化剂对 Cd 的钝化作用更优于对 As 的钝化作用.由于本实验中钝化剂的最大用量仅为 1%,因此高浓度 Cd、As 污染的土壤中应适度加大钝化剂用量.

2.3 不同钝化剂用量下油麦菜中 Cd、As 含量变化

对烘干后的油麦菜中的 Cd、As 含量进行测定发现,油麦菜对 Cd 的富集量明显大于 As.无钝化剂土壤种植的油麦菜中 Cd 含量 $4.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤钝化剂用量 0.2%、0.6%、1.0% 的种植的油麦菜中 Cd 含量分别下降至 3.84、2.56、 $2.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.As 离子交换态的增加,使得油麦菜中 As 含量呈现了增加的趋势.但 As 的生物毒性比 Cd 低,且植物本身对 As 的富集效应不强,使得油麦菜中 As 的含量增加并不明显.

3 结论 (Conclusion)

(1) 矿区土壤中 Cd 和 As 的形态比例差异明显,土壤中 Cd 主要以离子交换态存在,比例高达 97%.土壤中 As 以多种形态存在,按比例大小排列分别为:铁锰氧化态>腐植酸态>残渣态>离子交换态>碳酸盐态.钝化剂对 Cd、As 的钝化效果有明显差异,对 Cd 的钝化作用更佳.废弃混凝土钝化剂主要通过将土壤中离子交换态 Cd 转化为碳酸盐态、腐植酸态及铁锰氧化态.由于 Cd 与 As 具有吸附竞争关系,在钝化剂作用下,土壤中 Cd 离子交换态的减少会使得少量腐植酸态 As 转化为可交换态及碳酸盐态.

(2) 因 Cd 和 As 的溶解性不同,在土壤中不同形态的比例差异较大,油麦菜对离子交换态比例高的 Cd 富集量远大于 As,但随着钝化剂的加入,明显减弱了 Cd 由土壤迁移至油麦菜中的能力,但随着部分 As 由腐植酸态释放至离子交换态,造成油麦菜中 As 含量略微提高.

参考文献 (References)

- [1] LIN C Q, WEI W, HU Y H. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 89: 128-133.
- [2] LODEIRO I G, MACPHEE D E, PALOMO A, et al. Effect of alkalis on fresh C—S—H gels. Ftir analysis[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(3): 27-32.
- [3] HAN L F, ZHAO X J, JIN J, et al. Using sequential extraction and DGT techniques to assess the efficacy of plant and manure-derived hydrochar and pyrochar for alleviating the bioavailability of Cd in soils[J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 543-550.