

钝化剂对土壤污染修复效果的动态监测

黄志红 罗生 彭德阳 曹熙敏

云南圣清环境监测科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v8i5.2708

[摘要] 钝化剂通过改变污染物形态以降低生物的有效性,能有效修复被污染的土壤。本研究通过2023–2025年动态监测评估不同钝化剂长期效果,在施用前后及两个关键季度进行采样监测,对比重金属形态变化。结果显示,随时间推移,磷酸盐类对铅污染固定效果最稳定,生物炭对镉效果前期显著后略有衰减,复合钝化剂保持高效率,3%施用量效果最佳,可交换态镉降低率稳定维持在75%左右,适合推广应用。

[关键词] 钝化剂; 土壤重金属污染; 修复效果; 环境安全性; 经济可行性

中图分类号: S15 文献标识码: A

Dynamic monitoring of remediation effect of passivator on soil pollution

Zhihong Huang Sheng Luo Deyang Peng Ximin Cao

Yunnan Shengqing Environmental Monitoring Technology Co.,Ltd.

[Abstract] Passivating agent can effectively repair polluted soil, and reduce the biological effectiveness by changing the form of pollutants. In this study, the long-term effects of different passivators were evaluated by dynamic monitoring in 2023–2025, and the samples were monitored before and after application and in two key quarters to compare the speciation changes of heavy metals. The results showed that with the passage of time, the fixation effect of phosphate on lead pollution was the most stable, and the effect of biochar on cadmium was significant in the early stage and then slightly attenuated. The compound passivator maintained high efficiency, and the effect of 3% application was the best, and the reduction rate of exchangeable cadmium remained stable at about 75%, which was suitable for popularization and application.

[Key words] passivator; Heavy metal pollution in soil; Repair effect; Environmental safety; economic viability

引言

土壤重金属污染目前已经成为全球性环境问题,它严重威胁着生态安全以及人类健康,传统修复技术像客土、淋洗存在成本高问题,而且还会对土壤结构造成破坏。钝化剂修复技术操作起来比较简便,成本较为低廉并且能够原位修复,近年来受到了广泛的关注。研究显示不同钝化剂对土壤重金属固定效果不同,其用量和环境条件会显著影响修复效率。2023年8月至2025年7月该项目旨在筛选高效钝化剂,并且对施用条件进行优化,为重金属镉污染土壤修复提供科学依据。

1 钝化剂在土壤污染治理中的基本原理与特征分析

1.1 钝化修复技术的基本原理与作用机制

钝化修复技术是通过向污染土壤中添加特定物质,改变土壤中污染物形态及赋存状态,以降低其生物有效性和环境风险的土壤修复方法^[1]。钝化剂进入土壤后主要凭借吸附沉淀、氧化还原、离子交换等物理化学作用机制与重金属发生反应,将土壤中易迁移的可溶态可交换态重金属转化为难溶稳定的形态。重

金属钝化过程涉及多种机理:(1)表面络合作用:金属和钝化剂表面的活性基团相互结合从而形成内层络合物;(2)离子交换作用:钝化剂表面带电基团与重金属离子交换;(3)沉淀反应:形成稳定的磷酸盐、硫化物、碳酸盐等;(4)矿化固定:重金属进入钝化剂晶格结构中被长期固定。钝化效果是由重金属种类、土壤性质以及环境条件来决定,修复之后重金属的总量虽然不会减少,但是其生物有效性会显著降低,进而减轻污染物对植物和微生物的影响。

1.2 常见钝化剂种类及其特性分析

常见的钝化剂按照化学组成能够分为无机矿物类、有机物质类以及复合型钝化剂(见表1),无机矿物类钝化剂包含磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐以及铁锰氧化物等物质,具备价格低廉且来源广泛的显著特点,有机物质类钝化剂涵盖腐植酸、生物炭以及低分子有机酸等成分,呈现出较高的环境相容性优势,复合型钝化剂则是结合了多种材料的各自优势,展现出更广谱的修复效能以及更稳定的钝化效果。

表1 常见钝化剂类型及其主要特性

类型	代表性钝化剂	作用机理	适用重金属	特点
磷酸盐类	磷灰石、磷酸钙、磷酸氢钙	沉淀、络合	Pb、Cd、Zn	稳定性高, 适用 pH 范围广
铁锰氧化物类	赤铁矿、水铁矿、锰氧化物	吸附、氧化还原	As、Cr、Cu	比表面积大, 吸附容量高
硅酸盐类	沸石、膨润土、硅酸钙	离子交换、吸附	Cu、Zn、Ni	价格低廉, 来源广泛
碳酸盐类	石灰、白云石、碳酸钙	pH 调节、沉淀	Cd、Pb、Zn	操作简便, 适合酸性土壤
有机物质类	生物炭、腐植酸、堆肥	络合、吸附	Cu、Cd、Pb	环境友好, 改善土壤质量
复合型钝化剂	磷-铁复合物、生物炭-铁氧化物	多重机制	多种重金属	协同效应, 适应性强

2 钝化剂治理土壤污染的实验设计与方法

2.1 实验材料与仪器

试验区域为某矿区周边农田, 该区域土壤中主要污染物为重金属Cd, 同时还有Pb, 其pH值处于5.8到6.3这个区间, 有机质含量在12.5—15.3g/kg之间, 采集表层0到20cm的污染土壤, 将采集到的土壤进行风干、研磨之后过2mm筛留作备用。实验所用到的钝化剂涵盖市售磷酸氢钙、由600℃炭化稻壳制成的生物炭、自制纳米 α -FeOOH铁氧化物及其复合材料, 主要的仪器设备包括电感耦合等离子体光度计、原子吸收光度计、恒温振荡器等, 土壤理化性质测定以及有效态重金属特别是DTPA提取的有效态镉以国家现行有效的标准方法开展^[2]。

2.2 实验方案设计与动态监测

实验采用实验室小试和田间实施相结合的方式开展, 2023年8月至2025年7月项目计划开展动态监测工作, 盆栽实验设置四组钝化剂处理情况, 分别为磷酸氢钙组(P)、生物炭组(B)、铁氧化物组(Fe)及复合钝化剂组(P+B+Fe), 每组设定3个施用量梯度(1%、3%、5%), 并且设置对照组(CK), 总共13个处理且每个处理重复4次, 把2.0kg土样与钝化剂进行混合之后装入钵(直径15cm, 高20cm), 加水至田间持水量的60%, 在室温下平衡14天后开始种植小白菜。小白菜生长期为50天, 田间实施采取均匀撒施的办法, 将钝化剂进行机械撒播并翻耕(15—30cm)使其混匀, 并且与有机肥联合使用, 采样监测按照时间序列来安排, 第一阶段(2023年9月—11月)开展基线监测工作, 第二阶段(2023年12月—2024年1月)进行初期响应监测, 第三阶段(2024年5月—8月)开展第一生长期后监测, 第四阶段(2025年2月—5月)进行长期效果评估, 各阶段均采集土壤和植物样品, 分析重金属形态分布的变化情况, 特别关注DTPA提取的有效态镉含量动态变化情况, 通过时间-效应曲线评估钝化剂效果的持久性。

2.3 分析测试方法

土壤样品前处理采用微波消解法, 称取0.2g干燥土样放入消解罐, 加入 HNO_3 -HF-HClO₄混合酸(5:2:1), 微波消解(180℃持续20分钟后升至200℃保持30分钟), 消解液冷却过滤后定容至50mL, 用ICP-MS测定Cd、Pb等重金属总量, 土壤重金属形态分析采用改良BCR连续提取法, 依次提取可交换态、可还原态、可氧化态及残渣态四种形态, 特别强调对DTPA提取的有效态镉含量

测定, 这是评估钝化效果的关键指标^[3]。土壤pH采用电位法(水土比2.5:1)测定, 有机质含量采用重铬酸钾氧化-外加加热法测定。钝化剂表征方面, 采用BET法测定比表面积, XRD分析物相组成, SEM观察表面形貌, FT-IR分析表面官能团。植物样品经105℃杀青、65℃烘干至恒重后, 用 HNO_3 - H_2O_2 消解, ICP测定各部位镉含量。钝化效果评价指标包括土壤pH变化率、可交换态重金属比例变化、植物重金属转移系数、TCLP浸出毒性及微生物活性, 通过主成分分析和聚类分析评价钝化剂修复效果。

3 钝化剂治理土壤污染实验结果与分析

3.1 不同钝化剂对重金属污染土壤的修复效果

实验结果显示各类钝化剂对重金属污染土壤均表现出一定修复效果, 但不同钝化剂对不同重金属的固定效率存在明显差异^[4]。各个处理组在施用量为3%的条件之下, 对于土壤当中Cd(也就是主要治理目标)以及Pb的钝化效果, 具体情况如表2所示。

表2 不同钝化剂(3%施用量)对重金属污染土壤的修复效果

钝化剂类型	重金属	可交换态降	植物富集系数	TCLP 浸出浓	pH 变化	修复稳定
		低率(%)	降低率(%)	度减少率(%)		
磷酸氢钙(P)	Cd	56.3±3.2	48.7±4.1	62.4±2.8	+0.3	B
	Pb	85.7±2.5	76.9±3.6	89.3±2.2	+0.4	A
生物炭(B)	Cd	68.9±2.9	59.5±3.8	65.1±3.1	+1.2	B
	Pb	43.2±3.7	36.4±4.2	47.8±3.6	+1.1	C
铁氧化物(Fe)	Cd	42.1±4.3	38.2±3.5	45.6±2.9	-0.2	C
	Pb	54.3±3.1	49.7±2.8	58.2±3.4	-0.1	B
复合钝化剂(P+B+Fe)	Cd	76.5±2.6	72.3±2.3	79.8±2.7	+0.8	A
	Pb	89.2±1.9	82.5±2.4	92.7±1.8	+0.7	A
对照(CK)	Cd	-	-	-	0	D
	Pb	-	-	-	0	D

*修复稳定性评级: A-极佳(>75%), B-良好(50—75%), C-一般(25—50%), D-较差(<25%)

数据分析表明, 复合钝化剂针对Cd和Pb都呈现出最佳修复效果, 有效态Cd和Pb分别降低了76.5%和89.2%, 在单一钝化剂里面, 磷酸氢钙对Pb具备显著钝化效果(修复稳定性评级为A), 而生物炭对Cd表现出较好的修复情况(修复稳定性评级为B), 铁氧化物单独使用的时候修复效果相对比较弱, 不过在复合钝化剂中能发挥协同作用, 显著提升了对多种重金属的综合修复效能, 这证实了多组分钝化剂的优越性。

3.2 钝化剂修复效果的时间动态变化

动态监测结果表明钝化剂效果随时间变化较为明显, 初期也就是30天的时候所有处理都表现良好降低率在65%至90%, 中期也就是6个月的时候磷酸氢钙对Pb固定效果稳定生物炭效果稍有下降, 长期也就是12个月的时候复合钝化剂持久性表现最

佳单一钝化剂效果出现衰减,3%施用量具备最佳性价比且环境因素也会影响钝化效果稳定性,如图1所示。

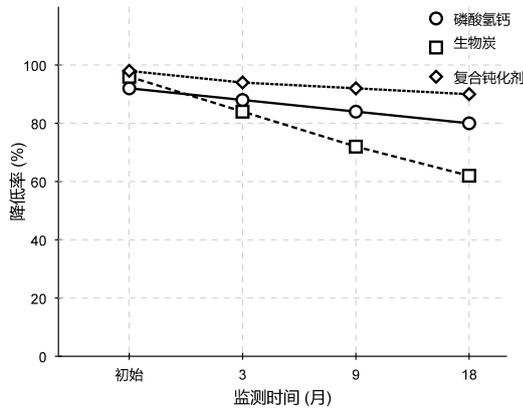


图1 钝化剂修复效果随时间变化趋势图

3. 3钝化剂应用的环境安全性与经济可行性评价

钝化剂环境安全性评价的结果显示,生物炭和复合钝化剂对土壤微生物活性有显著促进作用,分别提高了25%和15%,有效改善了土壤生态功能^[5]。植物生长测试表明所有钝化剂处理均未造成明显植物毒性,复合钝化剂甚至促进植物生长了22%,这有助于提高农田的生产力水平。渗滤液生态毒性测试,证实钝化处理有效降低了镉的浸出风险,尤其复合钝化剂降低率达到了80%,经济可行性分析表明磷酸氢钙成本最低为1200元/吨,但修复稳定性较短仅三到五年,复合钝化剂虽价格较高,为3200元/吨,但综合修复效率和长期稳定性六到十年更佳,全生命周期成本优势明显,适合大面积应用且符合项目的经济性与可持续性目标^[6]。

4 结语

通过对钝化剂开展动态监测能够发现,时间是评价修复效

果的关键要素,钝化剂的种类、具体用量以及施用条件,这些因素决定着修复效果的长期稳定性,在众多钝化剂里,磷酸盐类对铅的钝化效果最为稳定,生物炭对镉的修复效果会略有衰减,而复合钝化剂在整个过程中都能保持高效。动态监测突出了长期评估对于钝化效果的重要意义,能够为钝化剂的实际应用提供有力依据。

[项目来源]

本企业自选科技项目;项目名称:钝化剂对土壤污染治理的研究。

[参考文献]

- [1]张娟,胡盛明,姜宏裕,等.热改性材料对重金属污染土壤的钝化修复效果试验研究[J].南昌工程学院学报,2025,44(3):43-48.
- [2]陈磊,李博通,王玉辉,等.不同钝化剂对花椒土壤质量的影响[J].环境科学与技术,2025,48(06):122-137.
- [3]李林记,曹宁宁,张霞,等.有机肥复合钝化剂修复土壤Pb+Cd+Cu污染研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(03):99-106.
- [4]陈振华,张雪芳.重金属汞高效钝化剂筛选及其合理施用研究[J].浙江农业科学,2025,66(04):1042-1047.
- [5]李仁英,全红,李绍通,等.不同钝化剂对土壤砷吸附解吸的影响[J].土壤,2024,56(06):1319-1325.
- [6]王黎彬,马振萍.土壤重金属污染钝化修复技术研究综述[J].青海环境,2024,34(04):189-194+210.

作者简介:

黄志红(1982--),男,汉族,湖南省岳阳县人,硕士研究生,职称:高级工程师、研究方向:环境工程。