

贝壳粉对污染土壤中 Pb、Zn、Cd 的稳定化作用*

张 琢^{1,2} 王 梅^{1,2} 任 杰^{1,2} 宋鑫莱² 陈家煜² 张 朝² 李发生² 郭观林²

(1.北京师范大学水科学研究院,北京 100875;

2.中国环境科学研究院,环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012)

摘要 价廉易得且无二次污染的稳定剂开发是重金属污染土壤稳定化修复的关键。以铅蓄电池污染场地 Pb 污染土壤(CQ 土壤样品)及铅锌冶炼厂周边 Pb、Zn、Cd 复合污染土壤(ZZ 土壤样品)为研究对象,用贝壳粉进行稳定化研究,通过毒性特征浸出测试(TCLP)评价其稳定化效果。X 射线衍射(XRD)和 X 射线荧光光谱(XRF)等分析结果表明,贝壳粉的主要成分为 CaCO₃。稳定化实验结果表明:贝壳粉在 2%(质量分数,下同)~10%的添加量下,CQ 土壤样品中 Pb 的浸出浓度降低 22%~62%;ZZ 土壤样品中 Pb、Zn、Cd 的浸出浓度分别降低 11%~91%、26%~65%、18%~64%。贝壳粉添加后土壤 pH 升高可能会使重金属形成氢氧化物沉淀;部分重金属可能会通过离子交换作用形成碳酸盐沉淀。经贝壳粉稳定化后土壤中重金属浸出浓度降低,有效降低了重金属的迁移性,因此贝壳粉可作为稳定剂应用于重金属污染土壤的修复。

关键词 贝壳粉 稳定剂 重金属 土壤

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2016.01.003

Effects of sea shell powder on the stabilization of Pb, Zn and Cd in contaminated soil ZHANG Zhuo^{1,2}, WANG Mei^{1,2}, REN Jie^{1,2}, SONG Xinlai², CHEN Jiayu², ZHANG Chao², LI Fasheng², GUO Guanlin². (1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012)

Abstract: It is important to develop cheap and environmental friendly soil stabilizer in place of conventional stabilizer. In this study, sea shell powder was applied as an alternative soil stabilizer for the treatment of Pb contaminated soil (CQ soil sample) and Pb-Zn-Cd co-contaminated soil (ZZ soil sample). The toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) was used to evaluate the effect of stabilization. The main component of sea shell powder was CaCO₃, analyzed by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). When 2% (mass fraction, same below)-10% sea shell powder was added, the leaching concentration of Pb in CQ soil samples decreased by 22%-62%, and the leaching concentrations of Pb, Zn and Cd in ZZ soil samples decreased by 11%-91%, 26%-65% and 18%-64%, respectively. The concentrations of Pb, Zn and Cd in soil decreased significantly as a result of increased pH, forming metal hydroxides and carbonates. As a whole, sea shell powder was an appropriate heavy metal stabilizer for contaminated soil remediation.

Keywords: sea shell powder; stabilizer; heavy metals; soil

重金属难以生物降解且易在食物链中累积^[1]。土壤重金属污染主要是由采矿、冶炼、电镀和化工等工业生产产生。据报道,某废蓄电池加工回收处理场地土壤 Pb 的质量浓度高达 12 000 mg/kg^[2]¹⁴⁴²;一些铅锌冶炼厂周边土壤中 Pb、Zn、Cd 等重金属的含量非常高^[3]。土壤重金属污染问题日益突出,逐渐引起公众的关注。因此寻找有效的方法治理和修复重金属污染土壤具有重要意义。

对于重金属复合污染的土壤修复,目前国内主要采用稳定化修复^[2]¹⁴⁴¹。稳定化修复是向土壤中添加稳定剂,通过吸附、沉淀、络合、离子交换、氧化还

原等一系列反应,降低重金属的生物有效性和迁移性,从而达到重金属污染土壤修复的目的^[4]。因此,稳定化修复的关键是寻找价廉易得且无二次污染的高效稳定剂。常用的稳定剂包括石灰等碱性物质以及羟基磷灰石、磷矿粉和磷肥等含磷材料^[5]²¹⁸。这些传统的稳定剂存在成本高、具有一定的环境风险等问题,如土壤中加入过量的含磷材料可能会引起水体富营养化^[5]²²⁰、^[6]。近年来,国外特别是韩国使用贝壳粉进行土壤重金属稳定化修复,并取得了一定的成果^[7]¹³⁰¹、^[8]⁸³。贝壳是一种天然的、易获取的材料^[9]。中国的贝类产量居世界第一^[10]¹,每年超过

第一作者:张 琢,女,1985 年生,博士研究生,主要从事重金属污染土壤修复研究。

* 国家“863 计划”项目(No.2013AA06A206)。

表 1 土壤样品理化性质和重金属含量
Table 1 Physiochemical properties and heavy metals of soil samples

项目	pH	有机质 /(g·kg ⁻¹)	阳离子交换容量 /(cmol·kg ⁻¹)	总量 ¹⁾ /(mg·kg ⁻¹)			浸出质量浓度 ²⁾ /(mg·L ⁻¹)		
				Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd
CQ 土壤样品	8.87	22.1	11.9	2 554	73	0.07	49.05	0.27	0.01
ZZ 土壤样品	5.39	39.1	8.66	712	10 017	91	3.61	281.87	1.99
标准值				500	500	1	5	100	1

注：¹⁾总量标准值是指《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)的三级标准；²⁾浸出质量浓度标准值是指《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)的标准限值。

1 000 万 t,随之产生的大量废弃贝壳被作为固体废物堆放在垃圾场或填海^[11]。将这些废弃贝壳用于污染土壤的修复,可实现废物的资源化利用。

本研究以铅蓄电池污染场地的 Pb 污染土壤和铅锌冶炼厂周边的 Pb、Zn、Cd 复合污染土壤为研究对象,选用贝壳粉进行稳定化研究,通过毒性特征浸出测试(TCLP)进行稳定化效果评估,并通过分析贝壳粉的物理结构和化学成分探讨其稳定化机制,以期为重金属污染土壤的稳定化修复及贝壳粉的资源化利用提供技术支持和理论依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

土壤样品采自重庆某铅蓄电池污染场地(CQ)和湖南株洲某铅锌冶炼厂周边(ZZ)。将采集的土壤样品风干、混匀后过 2 mm 筛。土壤的基本理化性质及重金属含量如表 1 所示。

1.2 贝壳粉结构表征及成分分析

贝壳粉的矿物组成采用德国 BRUKER/AXS 公司的 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)进行分析。微观结构用日本日立 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)进行分析。用德国耐驰 DSC200F3 示差扫描量热仪分析贝壳粉在加热过程中的热重(TG)和相变温度(DSC)变化。用荷兰 PANalytical 公司的 Magix(PW2403) X 射线荧光光谱(XRF)来定性和定量分析贝壳粉中无机组分。用美国安捷伦公司的 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定 Pb、Zn、Cd 的浓度。

1.3 稳定化处理

贝壳粉的加工过程为先水洗,后研磨过 200 目筛(约 0.075 mm)。由于贝壳粉的主要成分为 CaCO₃,所以用传统的 CaCO₃ 药品作为对照。称取 100 g 土壤样品,将贝壳粉和 CaCO₃ 分别以土壤样品质量的 2%、5%、7%、10% 为添加量与土壤样品混合,用水泥净浆搅拌机搅拌 2 min,加入土壤样品质量 30% 的去离子水,搅拌 3 min。将搅拌均匀的

土壤样品置于(25±2)℃,湿度 90% 的条件下稳定 1 周,稳定后的土壤样品风干过 1 cm 筛。每组实验设置 3 个平行。

1.4 TCLP

TCLP 是美国环境保护署(USEPA)制定的一种用于评价污染土壤在填埋状态下毒性淋溶情况的方法^[12]。TCLP 浸提液的配制:取 5.7 mL 冰醋酸溶于 500 mL 去离子水中,再缓缓加入 1 mol/L NaOH 溶液 64.3 mL,定容至 1 L,调节 pH 为 4.93±0.05。

称取 2.5 g 土壤样品用 50 mL 浸提液进行浸出实验。将混合溶液放入翻转振荡器中以(30±2) r/min 的转速在室温下振荡(18±2) h。振荡结束后,在 4 000 r/min 的转速下离心 10 min,过 0.45 μm 微孔滤膜,取上清液滴加 1~2 滴浓 HNO₃ 使 pH<2,用 ICP-MS 测定 Pb、Zn、Cd 的浸出浓度。

2 结果与讨论

2.1 贝壳粉的化学组成及微观结构

贝壳粉的 XRD 图谱(见图 1)与文石晶体标准图谱(CaCO₃,JCPDS Card No.05-0453)一致,表明贝壳粉主要矿物组成为 CaCO₃。已有研究表明贝壳粉是由约 95%(质量分数,下同)的 CaCO₃ 晶体和约 5% 的有机质构成^[13-14]。

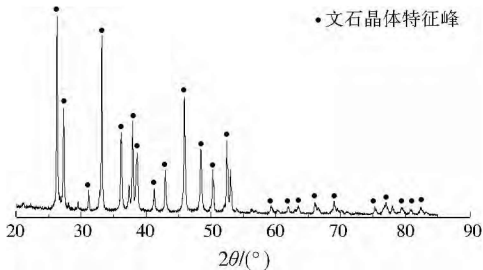


图 1 贝壳粉的 XRD 图谱
Fig.1 XRD spectra of sea shell powder

XRF 分析结果表明,CaO 是贝壳粉主要的无机组分,并且含有少量的 Si、Na、Al、Fe、Mg 等元素(见表 2)。相关研究结果表明,Ca 是贝壳粉主要组成元素,还有少量的 Na、Mg 等元素^{[7]1304,[15]78}。

表2 贝壳粉无机成分分析
Table 2 Inorganic component of sea shell powder

项目	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SrO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	P	Cl
质量分数/%	95.70	1.64	0.95	0.45	0.34	0.29	0.25	0.18	0.09	0.07	0.04

贝壳粉的热重分析结果见图2。从图中可以看出温度升至500℃前,其质量损耗不明显,失重率约为2%,主要是有机质和少量水的减少失重。随着温度的升高,超过600℃后贝壳粉质量急剧下降,主要是由于CaCO₃发生分解反应。当温度升至800℃,贝壳粉的失重率达到44.06%。OK等^{[7]1303}和KWON等^{[15]79}均发现,牡蛎壳在650~800℃的煅烧过程中由于CaCO₃的分解质量损失达到45%,与本研究结果非常一致。

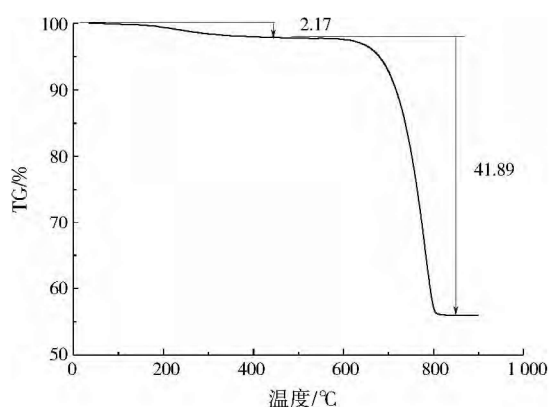
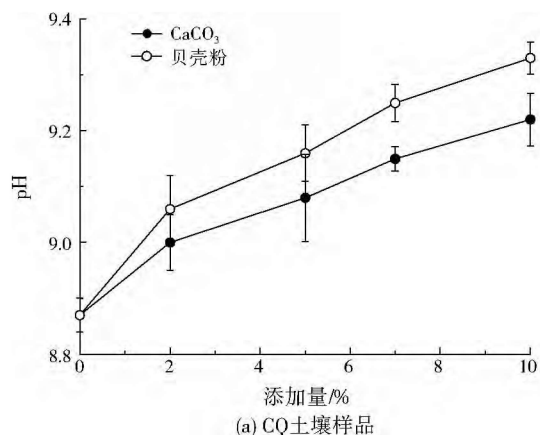


图2 贝壳粉TG曲线
Fig.2 TG profile of sea shell powder

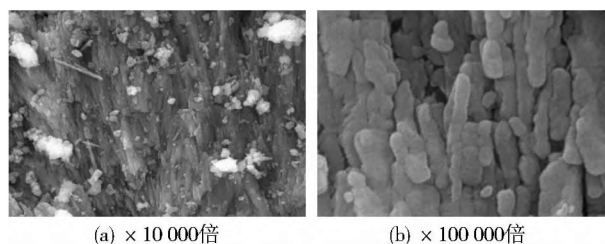
通过SEM的分析可以看出,贝壳粉是由文石晶体交叉迭层,堆砌成较为有序的多重微层结构(见图3)。贝壳粉晶体层间的孔隙使其具有一定的吸附性能^[16]。陈闽子等^[17]发现,贝壳粉对Pb有显著的吸附效果,且贝壳粉粒径越小,吸附性能越好。

2.2 贝壳粉对土壤pH的影响

pH是影响土壤重金属迁移性和生物有效性的



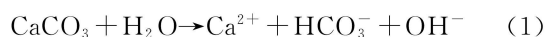
(a) CQ土壤样品



(a) ×10 000倍 (b) ×100 000倍

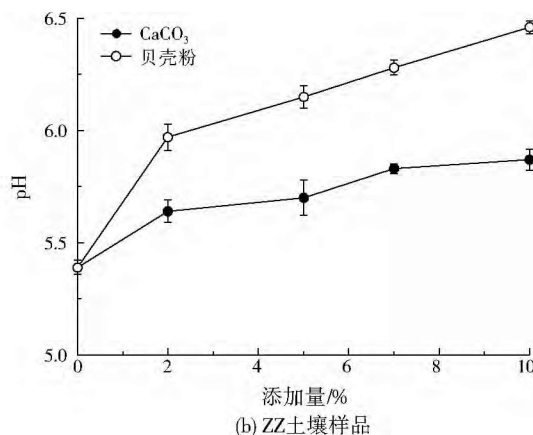
图3 贝壳粉在SEM下的微观形貌
Fig.3 Surface structures of sea shell powder by SEM

重要因素之一。pH决定着土壤中重金属固-液分配平衡^[18]。由图4可见,土壤的pH随着贝壳粉和CaCO₃添加量的增大而增大。当贝壳粉和CaCO₃的添加量为2%~10%时,CQ土壤样品pH分别提高至9.06~9.33和9.00~9.22;ZZ土壤样品pH分别提高至5.97~6.46和5.64~5.87。CaCO₃会在土壤溶液中溶解产生OH⁻(见式(1))。OH⁻会直接促进土壤pH增大,因此酸性土壤改良时可通过添加贝壳粉来提高土壤pH^{[8]86,[19]}。土壤pH的增加,可促进水化硅酸钙和铝酸钙水合物的生成,导致土壤不透水层的增加,进而降低重金属的迁移性^[20]。比较贝壳粉和CaCO₃的效果发现,贝壳粉对土壤pH的影响要大于CaCO₃,可能是因为贝壳粉中还含有K、Na、Mg等强碱性化合物,导致其对土壤pH的影响更大。



2.3 贝壳粉对土壤中重金属浸出浓度的影响

由图5可见,CQ土壤样品经贝壳粉和CaCO₃稳定后,Pb的浸出浓度随着两者添加量的增大而逐



(b) ZZ土壤样品

图4 贝壳粉和CaCO₃对土壤pH的影响
Fig.4 Effects of CaCO₃ and sea shell powder on soil pH

渐降低。贝壳粉和 CaCO_3 在 2%~10% 的添加量下, Pb 的浸出浓度分别降低 22%~62% 和 18%~58%。贝壳粉对 Pb 污染土壤的稳定化有较为显著的效果,其效果优于 CaCO_3 。

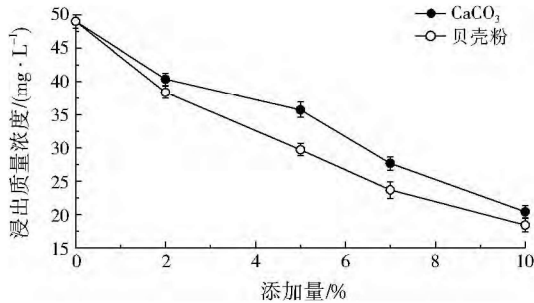


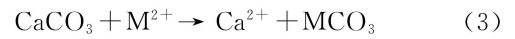
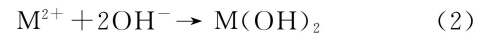
图5 贝壳粉和 CaCO_3 对 CQ 土壤样品 Pb 的浸出质量浓度影响

Fig.5 Effects of CaCO_3 and sea shell powder on leaching concentration of Pb in CQ soil sample

ZZ 土壤样品经贝壳粉和 CaCO_3 稳定后, Pb、Zn、Cd 的浸出浓度随着两者添加量的增大而降低(见图6)。贝壳粉和 CaCO_3 在 2%~10% 的添加量下, Pb 的浸出浓度分别降低 11%~91% 和 6%~79%; Zn 的浸出浓度分别降低 26%~65% 和 16%~45%;

Cd 的浸出浓度分别降低 18%~64% 和 5%~36%。贝壳粉的稳定化效果优于 CaCO_3 , 其对 Pb 的稳定效果最显著。MOON 等^[21] 的研究结果也表明贝壳粉对 Pb 的稳定效果优于对 Cd 和 Cu 的稳定效果。

贝壳粉能降低土壤中重金属的主要原因是贝壳粉中的主要成分为 CaCO_3 , CaCO_3 在土壤溶液中溶解可使土壤溶液中的 OH^- 增加, 使土壤溶液中 pH 增大, 进而与重金属发生沉淀反应(见式(2), 式中 M 为 Pb、Zn、Cd 等重金属, 下同)。另外, 离子交换和表面吸附作用也能使重金属稳定化。如重金属二价阳离子可通过与 CaCO_3 离子交换产生碳酸盐沉淀(见式(3))^[22]; 土壤 pH 增加会引起土壤胶体表面的负电荷增加, 促进对重金属离子的吸附^[23]。



贝壳粉对土壤重金属的稳定化效果优于 CaCO_3 , 可能还与贝壳粉中含有少量的壳聚糖等有机质有关^[24]。壳聚糖具有很好的络合和吸附性能, 能通过分子中的氨基和羟基与多种重金属离子形

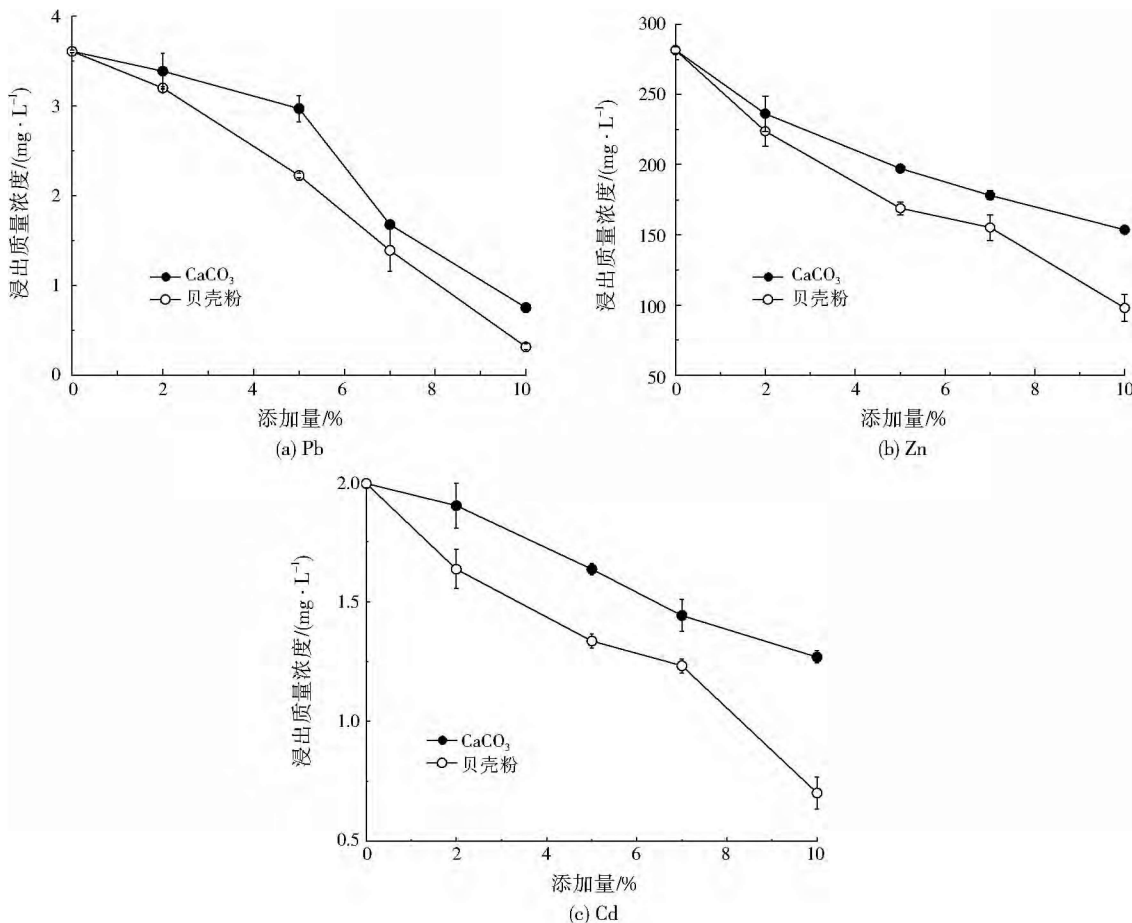


图6 贝壳粉和 CaCO_3 对 ZZ 土壤样品 Pb、Zn、Cd 的浸出质量浓度影响

Fig.6 Effects of CaCO_3 and sea shell powder on leaching concentration of Pb, Zn and Cd in ZZ soil sample

成稳定的络合物^{[10]19}。另外,K、Na、Mg等碱性化合物的存在,使土壤pH增大,更有利于重金属的稳定;贝壳粉片状微层结构之间的孔隙使其对重金属有良好的吸附性能。从经济角度考虑,贝壳粉成本低且为天然生物质材料,在稳定化重金属的同时还能实现废物的资源化利用,因此贝壳粉是一种很有潜力的土壤重金属稳定剂。

在本研究的范围内,贝壳粉添加量越大重金属稳定化效果越好,对于1t污染土壤,贝壳粉添加量为10%时的成本约为40元,可使CQ土壤样品中Pb的浸出浓度降低62%,ZZ土壤样品中Pb、Zn、Cd的浸出浓度分别降低91%、65%、64%。在实际的应用中,应根据土壤基本理化性质的差异、重金属污染程度的不同、不同用途土壤的修复目标等具体情况,确定贝壳粉的适宜用量。

3 结论

(1) 贝壳粉在2%~10%的添加量下,CQ土壤样品Pb的浸出浓度降低22%~62%;ZZ土壤样品中Pb、Zn和Cd的浸出浓度分别降低11%~91%、26%~65%和18%~64%。贝壳粉能有效地降低土壤中Pb、Zn、Cd的浸出浓度,进而降低其迁移性和生物有效性。

(2) 贝壳粉的主要成分为CaCO₃,其稳定化机制主要是形成重金属氢氧化物和碳酸盐沉淀;贝壳粉的片状微层结构使其对重金属具有一定的吸附性能。因此,贝壳粉可作为一种价廉易得且无二次污染的重金属污染土壤稳定剂。

参考文献:

- [1] LI Peizhong, LIN Chunye, CHENG Hongguang, et al. Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 113: 391-399.
- [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).
- [3] DU Ping, XUE Nandong, LIU Li, et al. Distribution of Cd, Pb, Zn and Cu and their chemical speciations in soils from a perismlter area in northeast China[J]. *Environmental Geology*, 2008, 55(1): 205-213.
- [4] KOMÁREK M, VANEK A, ETTLER V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - a review[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 172(1): 9-22.
- [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).
- [6] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(5): 1214-1222.
- [7] OK Y S, OH S, AHMAD M, et al. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 61(6).
- [8] OK Y S, LIM J E, MOON D H. Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvements using waste oyster shells[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2011, 33(1).
- [9] CHOWDHURY S, SAHA P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 164(1): 168-177.
- [10] 李海晏. 废弃贝壳高附加值资源化利用[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [11] 陈涛. 贝壳粉体的改性及其在抗菌和聚丙烯中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [12] USEPA. Method 1311: toxicity characteristic leaching procedure[EB/OL]. [2015-05-01]. <http://www3.epa.gov/epa-waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>.
- [13] 居红芳. 壳聚糖的制备、改性和吸附性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2005.
- [14] 李海晏, 陈涛, 张海燕, 等. 珍珠贝壳生物填料的制备及表面特性[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(11): 1671-1678.
- [15] KWON H, LEE C, JUN B, et al. Recycling waste oyster shells for eutrophication control[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2004, 41(1).
- [16] 陈忱. 头足纲与腹足纲贝壳材料的结构和性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [17] 陈闽子, 高凯莎, 张家真, 等. 贝壳粉对铅(II)吸附性能的研究[J]. *理化检验(化学分册)*, 2013, 49(3): 341-342.
- [18] YANG J E, LEE W, OK Y S, et al. Soil nutrient bioavailability and nutrient content of pine trees (*Pinus thunbergii*) in areas impacted by acid deposition in Korea[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 157(1/2/3/4): 43-50.
- [19] LEE C H, LEE D K, ALI M A, et al. Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials[J]. *Waste Management*, 2008, 28(12): 2702-2708.
- [20] KOSTARELOS K, REALE D, DERMATAS D, et al. Optimum dose of lime and fly ash for treatment of hexavalent chromium-contaminated soil[J]. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 2006, 6(1): 171-189.
- [21] MOON D H, CHEONG K H, KHIM J, et al. Stabilization of Pb²⁺ and Cu²⁺ contaminated firing range soil using calcined oyster shells and waste cow bones[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(9): 1349-1354.
- [22] PAPADOPOULOS P, ROWELL D L. The reactions of cadmium with calcium-carbonate surfaces[J]. *Journal of Soil Science*, 1988, 39(1): 23-36.
- [23] ZHAO Xiulan, MASAIHIKO S. Amelioration of cadmium polluted paddy soils by porous hydrated calcium silicate[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2007, 183(1): 309-315.
- [24] 段莉梅, 杨玉英, 贤景春, 等. 甲壳质、壳聚糖的制备及性质[J]. *哲里木畜牧学院学报*, 1996, 6(2): 43-45.

编辑: 陈锡超 (收稿日期: 2015-06-10)