

凹凸棒石复配纳米超微功能材料对土壤重金属的钝化效果

陈振虎^{1,2}, 刘恬³, 陈馨^{1,2}, 妙旭华⁴, 王玉鹏^{5,6}, 蔺海明^{1,2}, 杜松⁷, 魏公河⁶

(1. 甘肃西部凹凸棒石应用研究院, 甘肃 白银 730900; 2. 甘肃省凹凸棒石工程技术研究中心, 甘肃 白银 730900; 3. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 4. 甘肃省生态环境科学设计研究院, 甘肃 兰州 730000; 5. 甘肃良兴凹凸棒石应用有限公司, 甘肃 白银 730900; 6. 甘肃省凹凸棒石矿产资源综合利用工程研究中心, 甘肃 白银 730900; 7. 山东万新威纳材料科技有限公司, 山东 临沂 276000)

摘要: 在白银市白银区大田条件下, 以苦荞麦为指示作物, 以凹凸棒石粉和纳米超微功能材料为试材, 研究了凹凸棒石粉复配纳米超微功能材料对土壤重金属钝化效果。结果表明, 试验农田空白土壤中, Pb 和 Cd 含量分别为 300.7 mg/kg、24.36 mg/kg; 施加凹凸棒石粉 3 000 kg/hm² 复配纳米超微功能材料 3 000 kg/hm² 时, 土壤中重金属的有效态降低幅度最大, 对重金属的钝化效果明显, Pb 的降低率达到了 50.0%。施加凹凸棒石粉复配纳米超微功能材料或单独施加凹凸棒石粉后, 荞麦中重金属的吸收量均明显少于对照不添加任何材料, 且凹凸棒石粉复配纳米超微功能材料对重金属的钝化效果明显优于单独施加凹凸棒石粉。

关键词: 凹凸棒石粉; 纳米超微功能材料; 土壤重金属; 钝化

中图分类号: S156 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1463(2020)07-0032-06

[doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2020.07.009](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1463.2020.07.009)

Passivation Effect of Attapulgite Composite Nano Super Functional Materials on Soil Heavy Metals

CHEN Zhenhu^{1,2}, LIU Tian³, CHEN Xin^{1,2}, MIAO Xuhua⁴, WANG Yupeng^{5,6}, LIN Haiming^{1,2}, DU Song⁷, WEI Gonghe⁶

(1. Gansu Western Attapulgite Application Research Institute, Baiyin Gansu 730900, China; 2. Gansu Attapulgite Engineering Technology Research Center, Baiyin Gansu 730900, China; 3. State Key Laboratory for Effective Utilization of Chemical Resources, Beijing University of Chemical Technology, Chaoyang District, Beijing 100029, China; 4. Gansu Institute of Ecological and Environmental Science, Lanzhou Gansu 730000, China; 5. Gansu Liangxing Attapulgite Application Co., LTD., Baiyin Gansu 730900, China; 6. Gansu Attapulgite Mineral Resources Comprehensive Utilization Engineering Research Center, Baiyin Gansu 730900, China; 7. Shandong Wanxin Weina Material Science and Technology Co. Ltd., Linyi Shandong 276000, China)

Abstract: With tartary buckwheat as the indicator crop and attapulgite powder and nanometer ultramicro functional materials as the test materials, the passivation effect of attapulgite powder combined with nanometer and ultrafine functional materials on soil heavy metals was studied in baiyin district of Baiyin City. The results

收稿日期: 2020-04-08

基金项目: 2019年中央土壤污染防治专项资金投资计划项目“农用地土壤污染治理与修复试点项目”。

作者简介: 陈振虎(1994—), 男, 甘肃靖远人, 技术员, 主要从事凹凸棒石及其相关产品的检验检测工作。联系电话: (0943)8310882。

通信作者: 刘恬(1998—), 女, 甘肃白银人, 在读博士, 主要从事土壤修复研究工作。Email: liut0807@163.com。

showed that the contents of Pb and Cd in the blank soil of the test farmland were 300.7 mg/kg and 24.36 mg/kg respectively; when attapulgite 3 000 kg/hm², composite nano ultra functional material 3 000 kg/hm² was applied, the effective state of heavy metals in the soil decreased the most, the passivation effect on heavy metals was obvious, and the reduction rate of Pb reached 50.0%. After applying attapulgite combined with nanometer and ultramicro functional materials or applying attapulgite alone, the absorption of heavy metals in buckwheat was significantly lower than that of the control without adding any materials, and the passivation effect of attapulgite combined with nanometer and ultramicro functional materials was obviously better than that of attapulgite applied alone and the control.

Key words: Attapulgite; Nano super functional material; Soil heavy metal; Passivation

土壤重金属污染是指因人类的活动导致重金属或其他化合物进入土壤系统造成的土壤污染^[1], 主要由采矿、废气排放、污水灌溉和使用重金属制品等因素所致, 一旦重金属在土壤中的累积量明显高于土壤环境背景值, 就会使土壤环境质量明显下降并造成生态恶化。土壤被重金属污染后, 对人体健康的影响大都是间接的, 即主要通过土壤—农作—人, 或土壤—植物—动物—人, 或土壤—水—人等食物链形式对人体产生影响, 但土壤污染具有隐蔽性, 污染后难以恢复和后果较严重的特点^[2-3]。

凹凸棒石粉复配纳米超微功能材料通过其结构与功能调变, 对土壤中的重金属污染物有极强的吸附矿化作用, 通过表面矿化固定后的重金属很难再被释放到土壤中, 从而保证作物不再大量吸收有害的重金属离子^[4]。同时, 凹凸棒石粉复配纳米超微功能材料可以通过其碱性性能调节土壤的酸碱性, 通过离子交换作用, 吸附固定土壤中的砷、磷、铬等有害元素的负离子, 起到降低毒害的作用。

白银市位于甘肃省中部、黄河上游中段, 是有色金属采、选、冶炼和化工生产的工业集中区。东大沟是白银市东部的一条天然排污泄洪沟, 自北向南穿过白银市区东侧, 沿途汇集了主要工矿企业的工业废水及市区东部城市生活污水, 最终汇入距离白银市区约 22 km 的黄河, 全长约 38 km, 流域面积 236 km²。在长期的矿产开采、冶炼以及工业化进程中形成的重金属污染通过东

大沟汇入黄河, 不仅使东大沟流域农田及周围生态环境受到严重威胁, 而且使流域内及下游面临水资源利用和水污染危害的严重问题。我们以白银市白银区四龙镇双合村重金属受污染的荞麦田为试验田, 分别检测 Cu、Zn、Pb、Cd 4 种重金属元素的含量, 研究不同比例凹凸棒石粉复配纳米超微功能材料对农田土壤及荞麦中重金属含量的影响, 旨在为我国农田土壤重金属的修复提供依据。

1 材料及方法

1.1 试验区基本情况

试验设白银区四龙镇双合村, 距离白银市区 23 km, 距离黄河 8 km。双合村的农田位于东大沟的两侧, 2000 年以前, 农民为了降低灌溉成本, 用白银公司冶炼排出的废水浇灌农田, 其中重金属的含量较高, 经过多年的浇灌, 重金属不断地在土壤中积累, 从而使土壤受到了严重的污染。试验地地势平坦、四周开阔、交通方便、灌溉方便。

1.2 试验材料

供试材料: 纳米超微功能材料(SR111A), 由山东万新威纳材料科技有限公司和北京化工大学提供; 改性凹凸棒石粉(PAL)^[5-6], 由甘肃良兴凹凸棒石应用有限公司提供。指示作物为苦荞麦。

1.3 试验方法

1.3.1 试验设计 试验共设 4 个处理(见表 1), 采用单因子随机排列, 3 次重复, 小区面积 17.5 m²(5.0 m × 3.5 m), 小区间设 0.5 m 的隔离带。每小区每隔 28 d 取 1 次土样进

行检测, 总共取 3 次样, 荞麦成熟后取其根、茎、籽粒进行检测。

表 1 试验设计 kg/hm²

处理	SR111A ^①	PAL ^②	混合
T1	3 000	3 000	6 000
T2	3 000	1 500	4 500
T3	0	1 500	1 500
T4(CK)	0	0	0

①纳米超微功能材料; ②凹凸棒石粉。

1.3.2 样品采集 在每个小区中间位置取土, 混合取得土样后采用四分法取样并标记。荞麦收获前挑选完整的植株进行重金属含量检测。

1.3.3 测定方法 利用 Tessier 五步提取法测定土壤样重金属(Cu、Zn、Cd、Pb)含量, 利用微波消解法测定荞麦根、茎、籽粒中的重金属(Cu、Zn、Cd、Pb)含量。

1.4 评价标准

依据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)^[7]、《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762—2017)^[8]评价土壤重金属污染状况和荞麦重金属含量。土壤环境质量农用地土壤污染风险筛选值、管控值和食品安全国家标准食品中污染物限量值见表 2、表 3、表 4。

表 2 食品中污染物限量值 mg/kg

污染物	限量要求
Cd	≤0.1
Pb	≤0.2

表 3 农用地土壤污染风险筛选值

序号	污染物	mg/kg			
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	Cd	0.3	0.3	0.3	0.6
2	Pb	70	90	120	170

表 4 农用地土壤污染风险管控值

序号	污染物	mg/kg			
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	Cu	50	50	100	100
2	Zn	200	200	250	300

2 结果与分析

2.1 土壤有效态重金属含量及种植荞麦后的变化动态

2.1.1 试验地空白土壤重金属污染状况

双合村的空白农用土壤属于碱性土壤(pH=8.15), 依据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》检测看出, 空白农用土壤中的 Cd、Pb 的含量分别为 24.82、296.25 mg/kg, 均超过土壤污染风险筛选值; Cu、Zn 的含量分别为 126.15、1 690.86 mg/kg, 也均超过土壤污染风险管控值, 即将该村农用土壤受到重金属污染, 土壤中的 Cu 含量超过风险管控值 1.2 倍, Cd 含量超过风险筛选值 40.0 倍, 说明双合村农田土壤中属于严重的 Cd 污染和轻微 Cu 污染。

2.1.2 种植荞麦后土壤中的重金属量变化动态

有效态重金属是指可以被动植物等生物体吸收利用的金属形态, 主要是能够水溶的金属离子形态。从表 5 看出, 凹凸棒石粉复配纳米超微功能材料对土壤中重金属有效态降低效果显著, 在种植荞麦 84 d 时测定, Cu、Zn、Cd、Pb 的有效态降低率分别为 22.86%、26.13%、31.31%、50.00%。在整个试验过程中, 重金属有效态降低率随着处理时间的延长整体呈现上升趋势, 其中 Pb 在 56~84 d 时有效态降低幅度最大, 为 15.72%; Cu 在 56~84 d 时有效态降低幅度最小, 为 2.85%。从各处理的重金属有效态降低效果可以看出, 施用纳米超微功能材料 3 000 kg/hm² + 凹凸棒石粉 3 000 kg/hm² 处理的重金属降低效果明显高于其他处理, 原因

表 5 不同时间段各个处理中重金属有效态的测定值^①

生长期 /d	处理	Cu		Zn		Cd		Pb	
		含量 /(mg/kg)	较CK± /%	含量 /(mg/kg)	较CK± /%	含量 /(mg/kg)	较CK± /%	含量 /(mg/kg)	较CK± /%
28	T1	0.094 0	6.93	0.742 0	2.25	0.118 0	14.81	0.001 5	24.51
	T2	0.095 0	5.41	0.747 0	1.57	0.126 0	8.40	0.001 7	16.33
	T3	0.097 0	3.57	0.750 0	1.21	0.129 0	6.61	0.001 8	10.51
	T4(CK)	0.101 0		0.759 0		0.138 0		0.002 0	
56	T1	0.087 6	10.59	0.538 8	16.21	0.080 1	25.81	0.001 3	37.21
	T2	0.089 9	8.26	0.594 4	7.56	0.092 7	14.20	0.001 6	19.81
	T3	0.091 5	6.59	0.598 6	6.91	0.095 4	11.68	0.001 7	20.54
	T4(CK)	0.098 0		0.643 0		0.108 0		0.002 0	
84	T1	0.065 6	22.86	0.360 5	26.13	0.073 4	31.31	0.000 5	50.00
	T2	0.072 0	15.31	0.375 3	23.10	0.084 9	26.51	0.000 6	37.26
	T3	0.074 1	12.85	0.390 2	20.04	0.087 4	21.09	0.000 7	31.06
	T4(CK)	0.085 0		0.488 0		0.099 0		0.001 0	

①重金属含量由北京化工大学测定。

为凹凸棒石粉复配纳米超微功能材料的复配比例高,致使土壤中的重金属能够有效地被钝化,改变了重金属的存在状态,从而降低其生物有效性和迁移性,从而减少了被植物吸收的量。

2.2 荞麦对土壤重金属的吸收量

由图 1 可知,对照的荞麦根对 Cu、Zn、Cd、Pb 的吸收量分别为 161.33、1 040.23、24.10、324.26 mg/kg,且 Zn 的吸收量最高。T1 处理(施用纳米超微功能材料 3 000 kg/hm²+凹凸棒石粉 3 000 kg/hm²)的 Cu、Zn、Cd、Pb 根吸收量分别为 61.27、494.23、10.78、86.40 mg/kg,吸收量较对照分别下降 62.2%、52.5%、55.3%、73.4%,效果显著。T2 处理(施用纳米超微功能材料 3 000 kg/hm²+凹凸棒石粉 1 500 kg/hm²)的 Cu、Zn、Cd、Pb 根吸收量分别为 86.04、634.81、12.44、147.82 mg/kg,吸收量较对照分别下降 46.7%、39.0%、48.4%、54.4%,表明调减凹凸棒石粉的施用量后,降低荞麦根重金属吸收量的比率明显下降。T3 处理(施用凹凸棒石粉 1 500 kg/hm²)的 Cu、Zn、Cd、Pb 根吸收量分别为 113.14、1 029.78、17.13、259.98 mg/kg,吸收量较对照分别下降 29.9%、10.6%、29.0%、19.8%,表明单纯施用凹凸棒石粉也有修复重金属污染土壤的积极作用,

但效果不及与纳米超微功能材料复配的好。

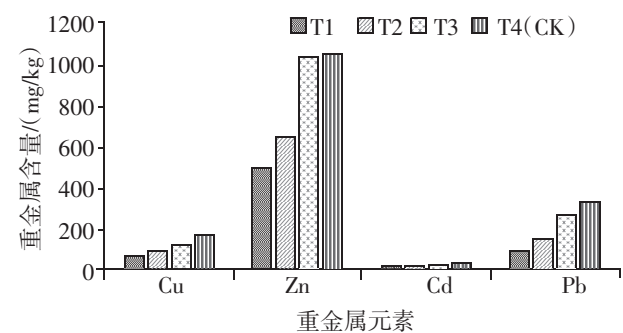


图 1 荞麦根部的重金属吸收量

由图 2 可知,对照荞麦茎叶中的 Cu、Zn、Cd、Pb 吸收量分别为 11.96、151.82、5.75、7.19 mg/kg。T1 处理(施用纳米超微功能材料 3 000 kg/hm²+凹凸棒石粉 3 000 kg/hm²)的 Cu、Zn、Cd、Pb 茎叶吸收量分别为 10.96、109.90、4.25、6.51 mg/kg,吸收量与对照相比分别下降 8.4%、27.6%、26.1%和 9.5%,效果没有根的显著。T2 处理(施用纳米超微功能材料 3 000 kg/hm²+凹凸棒石粉 1 500 kg/hm²)的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 茎叶吸收量分别为 11.39、122.34、4.86、7.06 mg/kg,吸收量比对照分别下降 4.8%、19.4%、16.5%和 1.8%,表明调减凹凸棒石粉的施用量后荞麦茎叶重金属吸收量比率也有下降态势。T3 处理(施用凹凸棒石粉 1 500 kg/hm²)的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的吸收

量分别为 11.42、145.69、5.65、7.08 mg/kg，吸收量比对照分别下降 4.5%、4.0%、1.7%、1.5%，表明单纯施用凹凸棒石粉虽有作用，但效果相对微弱，原因可能是用量不足。

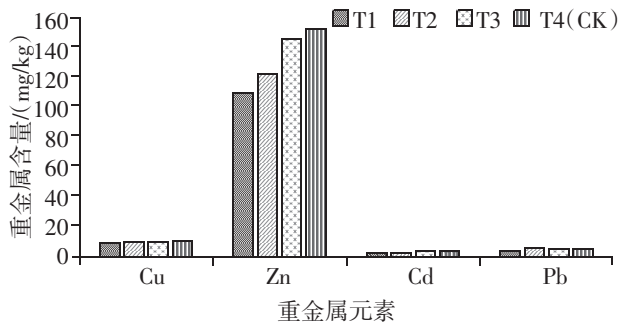


图 2 荞麦茎的重金属吸收量

由图 3 可知，对照组荞麦籽粒对 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的吸收量分别为 15.70、73.58、1.44、1.01 mg/kg，荞麦籽粒中的 Cd、Pb 超过了食品污染限量值，属于重金属污染。T1 处理(施用纳米超微功能材料 3 000 kg/hm² + 凹凸棒石粉 3 000 kg/hm²)的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的籽粒吸收量分别为 13.54、64.57、0.99、0.62 mg/kg，与对照相比分别下降 13.8%、12.5%、31.3%、38.6%，效果不及根但好于茎。T2 处理(施用纳米超微功能材料 3 000 kg/hm² + 凹凸棒石粉 1 500 kg/hm²)的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的籽粒吸收量分别为 14.00、69.27、1.11、0.85 mg/kg，比对照分别下降 10.8%、5.9%、22.9%、15.8%，表明调减凹凸棒石粉的施用量后，与根茎一样可有效降低荞麦籽粒重金属吸收量比率。T3 处理(施用凹凸棒石粉 1 500 kg/hm²)的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 吸收量分别为 14.06、72.97、1.42、0.91 mg/kg，比对照分别下降 10.4%、0.8%、1.4%、9.9%，其趋势和根茎一致。

荞麦不同的部位对不同的重金属元素的富集能力不同，其根对重金属的吸收 Zn>Pb>Cu>Cd，茎叶为 Zn>Cu>Pb>Cd，籽粒为 Zn>Cu>Pb>Cd。由于荞麦的根部比较发达，对其吸收能力比较强，荞麦的地下部分对重金属的富集能力远大于地上部分。荞麦中的

Zn 含量最高，而且 Cu、Zn 为荞麦生长必需元素，不会对人体健康产生危害。根据食品中污染物限量标准，荞麦中 Pb、Cd 含量超过食品限量值，严重超标，属于重金属污染，会对人体健康产生危害。

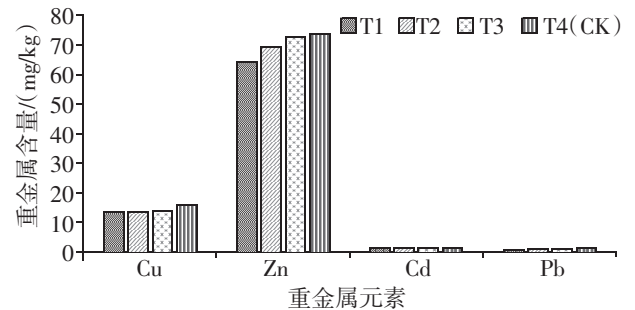


图 3 荞麦籽粒的重金属吸收量

3 结论与讨论

试验地的土壤重金属 Cu、Zn、Cd 和 Pb 本底值均较高，按国标均属严重污染，施用凹凸棒石和纳米超微功能材料并种植荞麦后均能明显降低各种重金属的有效态含量。土壤重金属的形态变化是一个复杂的过程，会受到多种环境因素的影响。本试验选用凹凸棒石复配纳米超微功能材料钝化土壤中的 Zn、Cu、Pb、Cd 4 种重金属取得了较好的修复效果。在施加相同材料时，施用量越高对重金属的钝化效果越明显，随着时间的延长提高了钝化材料对重金属的钝化效果。施用凹凸棒石和纳米超微功能材料后，显著降低了荞麦根、茎和籽粒对重金属的吸收量，且降低比率根>茎>籽粒。根是重金属进入植物体内的第一关口，根吸收量降低了就为茎和籽粒减少吸收量奠定了基础。效果最好的处理组对根系吸收量降低比率达 60%~70%，效果显著。凹凸棒石复配纳米超微功能材料对重金属实现不同程度的钝化，从而抑制了重金属进入到荞麦各个部位，减少了荞麦中重金属的富集。试验检测的 4 种重金属元素 Zn、Cu、Pb、Cd 中，Cu、Zn 为荞麦生长必需元素，只要不严重超标对人体健康不会产生危害，但 Cd、Pb 含量超标均会对植物生长抑或人体健康产生危害。本试验的

抗重茬剂在玉米上的应用初报

尤艳蓉¹, 赵贵宾¹, 李城德¹, 陈其鲜¹, 张成荣², 马儒英³

(1. 甘肃省农业技术推广总站, 甘肃 兰州 730020; 2. 榆中县农业技术推广中心, 甘肃 榆中 730100; 3. 广河县农业技术推广中心, 甘肃 广河 731300)

摘要: 为明确抗重茬剂在玉米上的应用效果, 在榆中县、广河县2个试点进行了抗重茬剂在玉米上的应用试验。结果表明: 播前使用抗重茬剂重茬护士拌种能够明显促进玉米生长, 优化玉米生物性状, 提高玉米产量, 增加经济收益。其中榆中试点使用抗重茬剂重茬护士拌种处理的玉米折合产量为8 140.35 kg/hm², 较对照增产5.64%, 增加产值782.46元/hm², 投资效益为1.61元/元; 广河试点使用抗重茬剂重茬护士拌种处理的玉米折合产量为9 232.28 kg/hm², 较对照增产4.66%, 增加产值739.69元/hm², 投资效益为1.47元/元。建议在广河县、榆中县等同类类型的玉米种植区, 特别是重茬种植的区域大面积示范抗重茬剂重茬护士。

关键词: 玉米; 抗重茬剂; 重茬护士; 应用效果

中图分类号: S513 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1463(2020)07-0037-04

doi: 10.3969/j.issn.1001-1463.2020.07.010

玉米是甘肃旱作农业和草食畜牧业发展的主力作物^[1-2]。随着双垄沟全膜覆盖技术

收稿日期: 2019-11-26; **修订日期:** 2020-04-12

基金项目: 甘肃省科技重大专项计划“甘肃省小麦等六大粮油作物新品种选育及示范推广”项目(17ZD2NA016)子课题“甘肃省主要粮棉油作物抗逆优质高产新品种应用研究及配套技术集成与示范推广”(17ZD2NA016-1)。

作者简介: 尤艳蓉(1985—), 女, 陕西定边人, 农艺师, 硕士, 主要从事粮油作物技术与示范推广工作。联系电话: (0)13619348935。Email: 419204113@qq.com。

通信作者: 赵贵宾(1963—), 男, 甘肃皋兰人, 推广研究员, 主要从事旱作农业、粮油作物技术与示范推广工作。联系电话: (0)13519400318。Email: 530241799@qq.com。

处理措施虽产生了积极影响, 但荞麦籽粒中Cd、Pb含量依然超标, 这可能与试验材料的施用总量不够有关, 需进一步研究。

参考文献:

- [1] 薛嘉乐. 广东某污染土壤修复工程实例及总结[J]. 广东化工, 2017, 44(11): 230-231.
- [2] 吴广枫, 许建军, 石英. 农产品质量安全及其检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 80-81.
- [3] 王维岗, 亚库甫江. 环境中重金属污染物来源和毒理作用[J]. 新疆农业科技, 2002(2): 39-40.
- [4] 王爱勤, 王文波, 郑易安, 等. 凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [5] 王永斌, 李文东, 陈馨, 等. 日粮中添加凹凸棒石粉对鸡蛋品质的影响[J]. 甘肃农业科技, 2014(12): 21-23.
- [6] 白滨, 刘陇生, 潘发明, 等. 基础饲料添加凹凸棒石粉对蛋鸡生产性能的影响[J]. 甘肃农业科技, 2014(11): 31-33.
- [7] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018[S]. 北京: 国家标准总局, 2018.
- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 国家标准总局, 2017.

(本文责编: 郑立龙)