

# 添加硫酸铁对贵州晴隆老万场污染土壤中砷和锑移动性的影响\*

李广辉<sup>1</sup> 邢英<sup>2#</sup> 范敏<sup>1</sup> 王建旭<sup>3,4</sup>

(1.招商局生态环保科技有限公司,重庆 400067;2.贵州师范大学化学与材料科学学院,贵州 贵阳 550001;

3.中国科学院地球化学研究所,环境地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550081);

4.中国科学院第四纪科学与全球变化卓越创新中心,陕西 西安 710061)

**摘要** 添加硫酸铁降低砷的活性从而抑制其在作物中的富集是阻断砷在食物链中传递的重要手段之一。但是,对于砷和锑伴生的复合污染矿区,添加硫酸铁会对锑产生怎样的影响还不清楚。以贵州晴隆老万场砷和锑复合污染土壤为研究对象,通过对土壤中水溶态砷和水溶态锑以及印度芥菜(*Brassica juncea* L.)、平坝油菜(*Brassica juncea* var. PBYC)和凯里青油菜(*Brassica juncea* var. KLQYC)中砷和锑含量的测定,研究了添加3%(质量分数)硫酸铁对土壤中砷和锑移动性的影响。结果表明,种植在未经硫酸铁处理的土壤中的3种作物根系和地上部分干质量分别为0.07~0.12、2.10~2.40 g;种植在经硫酸铁处理的土壤中的3种作物根系和地上部分干质量分别为0.11~0.22、4.10~5.70 g。与未经硫酸铁处理的土壤相比,经硫酸铁处理的土壤中水溶态砷浓度降低了82%~84%,且作物中的砷也显著降低,说明硫酸铁能显著降低土壤中的砷活性,有利于作物的生长。然而,经硫酸铁处理的土壤中水溶态锑浓度却比未经硫酸铁处理的土壤增加37%~56%,导致作物中的锑并不下降。因此,添加硫酸铁对砷和锑复合污染土壤而言,虽能钝化土壤中的砷,但是在一定程度上可能增加锑的活性,需考虑锑活化增加引起的风险。

**关键词** 硫酸铁 砷和锑复合污染土壤 钝化 风险

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.12.006

**Study on effect of ferric sulfate addition on mobility of As and Sb in polluted soil at Laowanchang in Qinglong of Guizhou** LI Guanghui<sup>1</sup>, XING Ying<sup>2</sup>, FAN Min<sup>1</sup>, WANG Jianxu<sup>3,4</sup>. (1. China Merchants Ecological & Environmental Protection Technology Co., Ltd., Chongqing 400067; 2. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang Guizhou 550001; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou 550081; 4. CAS Center for Excellence in Quaternary Science and Global Change, Xi'an Shaanxi 710061)

**Abstract:** Ferric sulfate addition can reduce the mobility of As, and inhibit accumulation in plants along with the food chain. However, for As and Sb comprehensive polluted soil, the effect of ferric sulfate addition on Sb mobility has not known. Therefore, an experiment was conducted to study the effect of 3% (mass fraction) ferric sulfate addition on water-extractable As and water-extractable Sb in soil collected from Laowanchang in Qinglong of Guizhou, as well as As and Sb in *Brassica juncea* L., *Brassica juncea* var. PBYC and *Brassica juncea* var. KLQYC. Results showed that the dry biomass of the roots and shoots of the 3 crops grown in non-treated soils were 0.07-0.12 and 2.10-2.40 g, respectively, while those in treated soils were 0.11-0.22 and 4.10-5.70 g, respectively. Ferric sulfate addition to soil resulted in a decrease of water-extractable As concentration in the soils by 82%-84%, and a significant decrease of As in crops, too. These results demonstrated that ferric sulfate addition to soil could significantly improve the growth of crops and decrease the mobility of As in the soils. Unlike As, ferric sulfate addition to soil led to the increase of water-extractable Sb by 37%-56% without decreasing Sb in crops. Therefore, ferric sulfate addition might immobilize As in As and Sb comprehensive polluted soil, but might mobilize Sb. It suggested that a caution should be took for the risk caused by Sb mobilization.

**Keywords:** ferric sulfate; As and Sb comprehensive polluted soil; immobilization; risk

采矿、有色金属冶炼、化工等工业活动导致大量的含砷污染物被排放到土壤中<sup>[1-2]</sup>,土壤中的砷被植物富集后进入食物链,从而给人体健康造成一定的危害<sup>[3]201</sup>。砷会与人体的巯基酶结合导致巯基酶失

第一作者:李广辉,男,1977年生,博士,高级工程师,主要从事土壤污染修复研究。# 通讯作者。

\*招商局生态环保科技有限公司土壤平台开放基金资助项目(No.GSGZJ-2015-06);国家自然科学基金资助项目(No.41703116、No.41573082);贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2017]5726-23)。

©1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

活和代谢的紊乱,严重时损害人的神经系统、消化系统以及泌尿系统;砷还会与人体血液中的血红蛋白结合形成血红蛋白过氧化物,破坏红细胞的  $\text{Na}^+ - \text{K}^+$  泵,导致溶血<sup>[4]</sup>;此外,砷能导致染色体畸变和 DNA 损伤,具有致癌和致畸效应<sup>[5]</sup>。土壤中砷的移动性越强,则越容易被植物富集,对人体造成危害的风险也就越大。锑和砷的化学性质相近,常常以伴生的方式出现<sup>[3]202, [6]</sup>。人体摄入过量的锑会出现呕吐、脱水、肌肉痛、抽筋、尿血、无尿等症状,甚至引起肝硬化、肌肉坏死、肾炎、胰腺炎等<sup>[7]</sup>。此外,锑也具有致癌和致畸效应<sup>[8]</sup>。

在土壤中添加钝化剂是降低砷移动性的重要手段。土壤中添加铁、铁氧化物或铁盐能有效降低砷在土壤中的移动性<sup>[9-10], [11]1599, [12]</sup>。胡立琼等<sup>[11]1600</sup>报道称,土壤中添加 8 g/kg 氯化铁能使得土壤水溶态砷的浓度降低约 86%。在砷污染土壤中添加硫酸铁能在短时间内去除土壤中约 85% (质量分数) 的有效态砷<sup>[13]</sup>。其中,硫酸铁成本低,而且可以补充土壤中的硫元素。然而,在砷和锑伴生的复合污染矿区,用硫酸铁钝化砷的同时,对锑会产生怎样的作用,还鲜有研究。

贵州部分喀斯特地貌区域土壤中存在严重的砷和锑复合污染,且土壤贫瘠。本研究选择贵州晴隆老万场矿区砷和锑复合污染土壤作为研究对象,以印度芥菜 (*Brassica juncea* L.)、平坝油菜 (*Brassica juncea* var. PBYC) 和凯里青油菜 (*Brassica juncea* var. KLQYC) 生长情况反映硫酸铁对砷和锑的钝化效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验设计

采集贵州晴隆老万场矿区砷和锑复合污染土壤开展植物盆栽实验。采集的土壤基本理化性质如表 1 所示,风干破碎后过 4 mm 尼龙网筛,分装到若干个塑料花盆中,每盆装入土壤 0.7 kg,厚度约 15 cm,对照组不添加硫酸铁,处理组添加 3% (质量分数) 的硫酸铁,同时每个花盆分别加入尿素和磷酸二氢钾各 0.30 g,最后向花盆中加入 100 mL 自来水,放

置 7 d,对照组和处理组各取 3 个花盆,分别种植印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜,每盆撒播种子 5 粒,待植物幼苗露出 2 片真叶后,每盆留 1 株植物。控制温度和湿度分别为 25~30 °C 和 50%~60%,植物生长 33 d 后,每周补充 0.10 g 尿素和 0.18 g 磷酸二氢钾,直至 85 d 后收割。植物收割后,用自来水清洗干净,60 °C 恒温干燥 72 h 至恒重,用不锈钢剪刀将植物分成根系和地上部分,分别记录干质量,然后将植物磨成粉末。

### 1.2 样品分析

#### 1.2.1 土壤样品分析

称取 5.00 g 土壤,置于 50 mL 离心管中,然后加入 12.5 mL 去离子水,振荡 1 h 后静置 0.5 h,用 pH 计 (Hanna HI993310) 测定 pH。土壤有机质按照《土壤有机质测定法》(NY/T 85—88) 测定。土壤水溶态砷和水溶态锑的测定:称取 2.00 g 土壤于 50 mL 聚丙烯离心管中,加 20 mL 超纯水,振荡 2 h,离心 15 min 后,将上清液转移至 50 mL 聚丙烯离心管中,取其中 1 mL 至 50 mL 的聚丙烯离心管中,加入 2.5 mL 浓盐酸,10 mL 硫脲,超纯水定容至 50 mL,用双道原子荧光光度计 (AFS-920) 测定水溶态砷浓度,另取 1 mL 稀释到 10 mL,用电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7700x) 测定水溶态锑浓度。土壤砷和微量元素的测定:称取 0.05~0.10 g 的土壤置于 15 mL 的特氟龙消解罐中,加入 10 mL 亚沸蒸馏的浓硝酸和 0.67 mL 亚沸蒸馏的市售氢氟酸,盖好盖子,180 °C 消解 48 h,冷却后于 90 °C 电热板上蒸至近干,然后将消解液转移至 15 mL 聚丙烯离心管中,并用 20% (体积分数,下同) 硝酸洗涤 2~3 次,洗涤液并入聚丙烯离心管,用 20% 硝酸定容至 10 mL,取 1 mL 至 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 2.5 mL 浓盐酸和 10 mL 硫脲,定容到 50 mL,利用双道原子荧光光度计测定总砷浓度;另取 5 mL 消解液于 15 mL 聚丙烯离心管中并用 20% 硝酸稀释到 10 mL,利用电感耦合等离子体质谱仪测定其他元素总浓度。

#### 1.2.2 植物样品分析

称取 0.05~0.10 g 植物粉末于特氟龙消解罐

表 1 土壤基本理化性质  
Table 1 Basic physical-chemical properties of the soil

| 项目 | pH   | 有机质 <sup>1)</sup><br>/% | 总砷<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 总锑<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 总铁<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 总铜<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 总镍<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 总硫<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 总铬<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|----|------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 数值 | 8.38 | 0.24                    | 3 122                         | 332                           | 54 305                        | 78                            | 129                           | 253                           | 232                           |

注: <sup>1)</sup>以质量分数计。

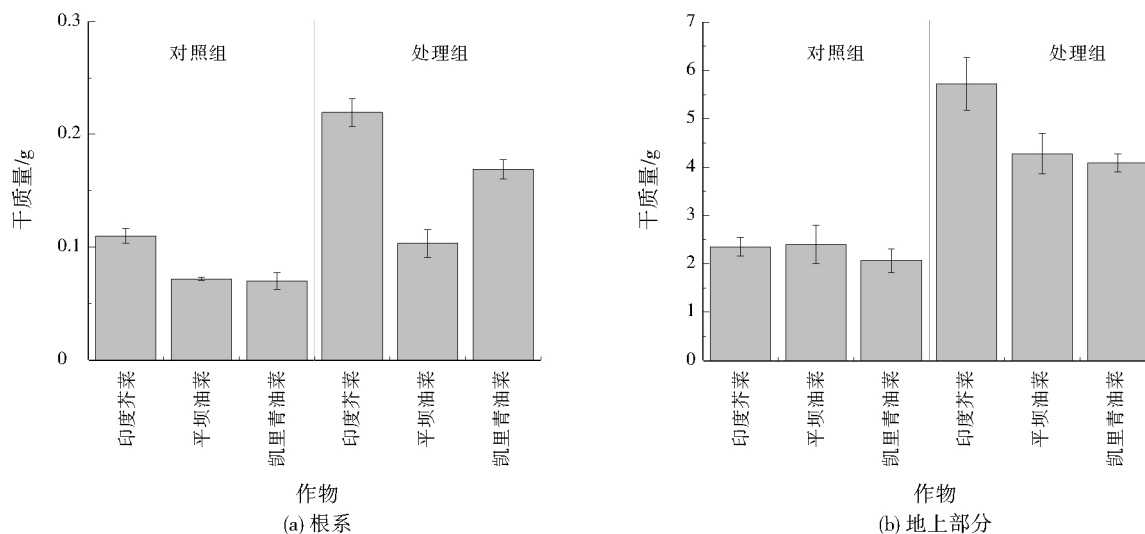


图 1 作物干质量  
Fig.1 Dry mass of crop

中,加入 3 mL 浓硝酸,静置至无气泡产生后,密闭消解罐于 150 °C 消解 16 h,冷却后加入 1 mL 质量分数 30% 的双氧水,90 °C 电热板上蒸至近干,加入 3 mL 浓硝酸,然后将消解液转移至 15 mL 聚丙烯离心管中,用超纯水洗涤 2~3 次,洗涤液并入聚丙烯离心管,定容至 5 mL,取 1 mL 至 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 2.5 mL 浓盐酸和 10 mL 硫脲,定容到 50 mL,利用双道原子荧光光度计测定砷浓度,另取 1 mL 至 15 mL 聚丙烯离心管中并稀释到 10 mL,利用电感耦合等离子体质谱仪测定锑浓度。

## 2 实验结果

### 2.1 作物干质量

作物根系和地上部分的干质量如图 1 所示。种

植在对照组土壤中的印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜的根系干质量分别为 0.12、0.07、0.07 g,地上部分分别为 2.40、2.40、2.10 g。种植在处理组土壤中的印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜的根系干质量分别为 0.22、0.11、0.17 g,地上部分分别为 5.70、4.30、4.10 g。与对照组相比,处理组的同种作物根系和地上部分干质量都显著增加( $P < 0.05$ )。

### 2.2 作物体内砷和锑的含量

作物体内砷和锑的质量浓度分别见图 2 和图 3。种植在对照组土壤中的印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜的根系中砷质量浓度分别为 105、166、277 mg/kg,地上部分中分别为 18、19、29 mg/kg;印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜的根系中锑质量浓度分别为 3.7、3.1、4.3 mg/kg,地上部分中分别为 0.5、

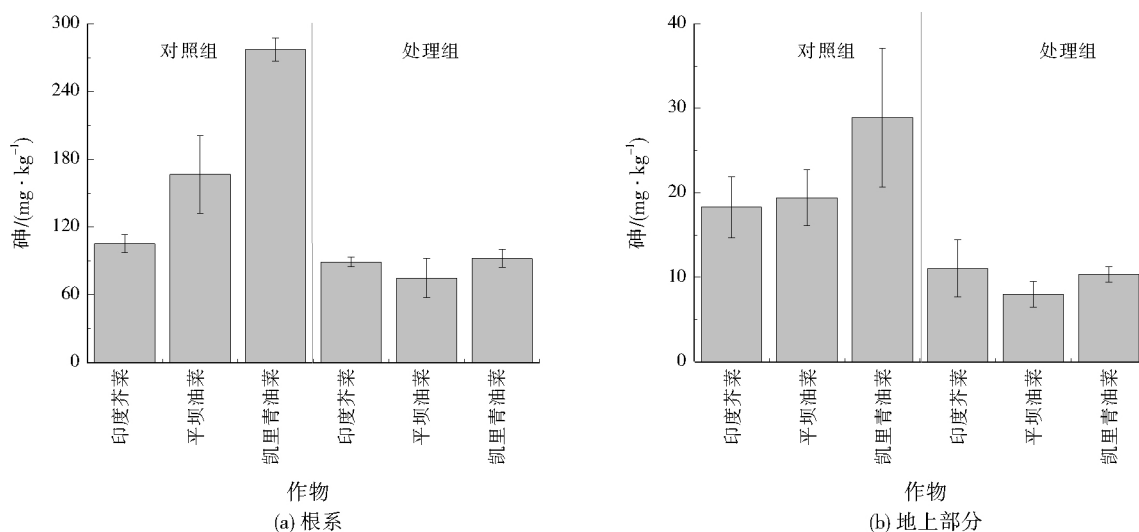


图 2 作物体内砷质量浓度  
Fig.2 As mass concentration in crop

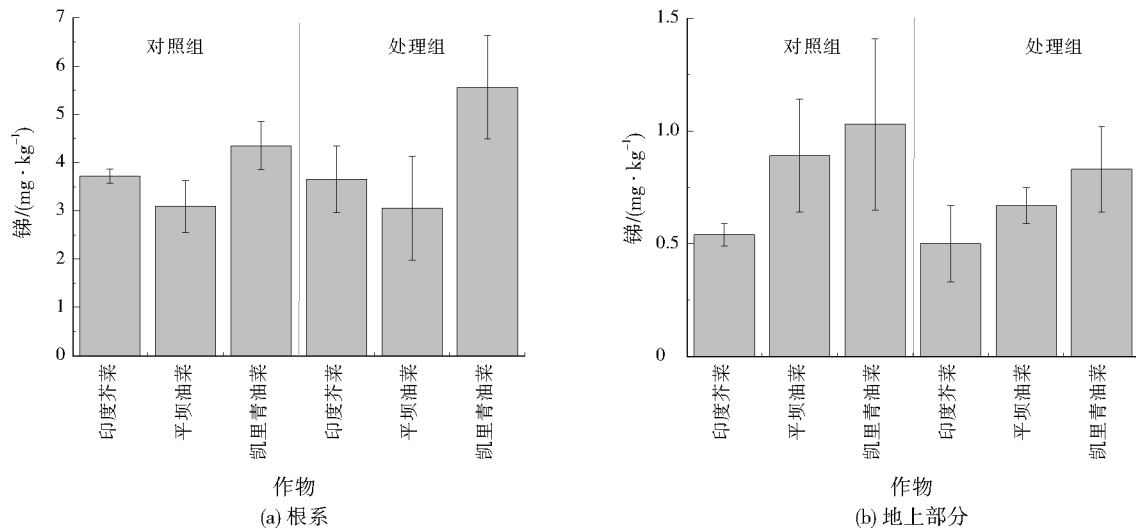


图3 作物体内锑质量浓度  
Fig.3 Sb mass concentration in crop

0.9、1.0 mg/kg。种植在处理组中的印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜的根系中砷质量浓度分别为 89、75、92 mg/kg,地上部分中分别为 11、8、10 mg/kg; 印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜的根系中锑质量浓度分别为 3.7、3.1、5.6 mg/kg,地上部分中分别为 0.5、0.7、0.8 mg/kg。与对照组相比,处理组的同种作物中根系和地上部分的砷含量都显著降低( $P < 0.05$ ),而锑含量则无显著差异( $P > 0.05$ )。由此可见,添加硫酸铁能抑制砷在印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜中的富集,但是对锑基本无效。

### 2.3 土壤中水溶态砷和水溶态锑的含量

作物种植前后土壤中的水溶态砷和水溶态锑质量浓度分别见图4和图5。种植前土壤(空白组)中水溶态砷和水溶态锑质量浓度分别为6.2 mg/kg和51 μg/kg。

在对照组中,种植印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜后,土壤中水溶态砷的质量浓度分别为 3.4、3.9、4.3 mg/kg,水溶态锑的质量浓度分别为 137、147、167 μg/kg。在处理组中,种植印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜后,土壤中水溶态砷的质量浓度分别为 0.6、0.6、0.7 mg/kg,水溶态锑的质量浓度分别为 214、201、253 μg/kg。与种植前土壤相比,对照组的土壤中水溶态砷浓度降低了 31%~45%,处理组土壤中水溶态砷浓度降低了 89%~90%,处理组比对照组降低了 82%~84%。然而,土壤水溶态锑的含量变化趋势与水溶态砷相反。与种植前土壤相比,对照组的土壤中水溶态锑增加了 1.69~2.27 倍,处理组土壤中水溶态锑增加了 2.94~3.96 倍,处理组比对照组还增加 37%~56%。由此可见,添

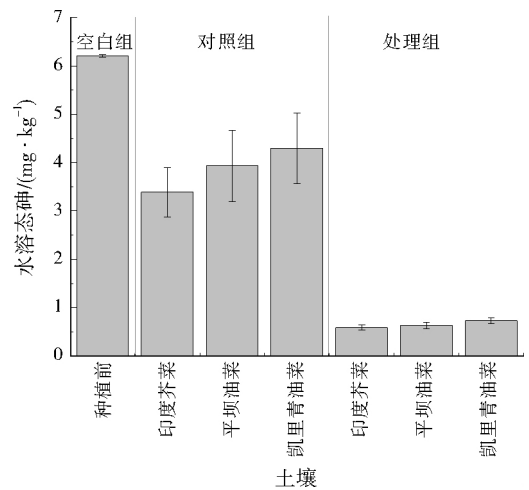


图4 土壤中水溶态砷的质量浓度  
Fig.4 Water-soluble As mass concentration in the soil

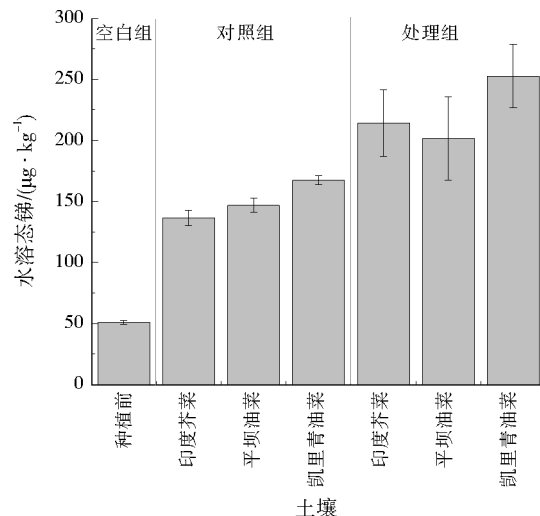


图5 土壤中水溶态锑的质量浓度  
Fig.5 Water-soluble Sb mass concentration in the soil  
加硫酸铁虽能有效降低水溶态砷的含量,从而降低砷的迁移性,但是会增加土壤中水溶态锑的含量,从

而无法降低作物中锑含量,甚至有升高的风险。

### 3 讨论

贵州晴隆老万场矿区土壤砷污染严重,部分区域土壤与冶炼矿渣混合,使得土壤偏碱性且肥力差,严重影响了植被的生长。而植被的缺失进一步加剧了重金属的扩散,导致周边区域土壤重金属污染严重<sup>[14]</sup>。因此,在开展砷和锑复合污染修复时,要注重调理土壤,使得植被能够恢复,防止水土流失和重金属的迁移。本研究中,与对照组的土壤相比,处理组的作物干质量显著增加,说明硫酸铁促进了植物生长。这种现象可能与以下3方面原因有关:(1)部分硫酸铁会在土壤中生成氢氧化铁和硫酸,导致土壤酸化,在一定程度上减轻碱性环境对作物生长的影响;(2)硫酸铁降低了土壤水溶态砷的浓度,降低了砷对植物的毒性;(3)印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜属于喜硫作物,添加硫酸铁后土壤硫含量增加,促进了这些作物的生长。

土壤中水溶态砷含量与作物体内砷含量显著线性相关( $P < 0.05$ ),说明土壤水溶态砷可能是作物体内砷的重要来源。因此,降低土壤中水溶态砷的含量能有效降低砷在作物中的富集。

铁盐对砷的钝化作用可能与以下机理有关:(1) $Fe^{3+}$ 可能和水溶态砷形成稳定的砷酸铁沉淀<sup>[15]</sup>;(2)部分 $Fe^{3+}$ 在土壤中可能被转化并形成 $Fe(OH)_3$ ,该化合物能有效吸附水溶态砷,形成砷-铁复合物共沉淀<sup>[16]</sup>;(3)土壤pH降低有利于保持砷-铁复合物的稳定性<sup>[17]</sup>。

土壤溶液中的锑一般以 $Sb(OH)_3$ 或 $Sb(OH)_6^-$ 形态存在<sup>[18]</sup>。本研究中,实验期间土壤的含水量为30%~50%,通气良好,氧化还原电位高。因此,土壤中的锑可能主要以高价态的 $Sb(OH)_6^-$ 形态存在,易溶于水。

硫酸铁能有效钝化土壤中水溶态砷,使得土壤水溶态砷的含量降低,抑制砷从土壤迁移到作物体内,但土壤水溶态锑的含量有可能增加,需要关注水溶态锑的风险。在以后的研究中,还要重点关注能同时钝化砷和锑的钝化剂。

### 4 结语

添加硫酸铁到贵州晴隆老万场砷和锑复合污染土壤中能促进印度芥菜、平坝油菜和凯里青油菜的生长,且能显著降低土壤水溶态砷含量和作物中的砷含量。但是,添加硫酸铁在一定程度上可能增加

土壤水溶态锑的含量,不能降低作物对锑的富集。因此,在贵州晴隆老万场矿区利用硫酸铁修复砷和锑复合污染土壤时,需要充分考虑锑可能引起的风险。未来应该进一步弄清硫酸铁与土壤中砷的作用机理,开展更多的钝化剂研究,以便更好地进行砷和锑复合污染土壤修复。

### 参考文献:

- [1] 王新,贾永锋.土壤砷污染及修复技术[J].环境科学与技术,2007,30(2):107-110.
- [2] NORDSTROM D K. Worldwide occurrences of arsenic in ground water[J]. Science, 2002, 296(5576): 2143-2145.
- [3] 肖细元,陈同斌,廖晓勇,等.中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J].地理研究,2008,27(1).
- [4] 吴顺华,王国荃,刘开泰.砷对健康影响的研究进展[J].国外医学·医学地理分册,2002,23(4):145-149.
- [5] HUGHES M F, BECK B D, CHEN Y. Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective[J]. Toxicological Sciences, 2011, 123(2): 305-332.
- [6] 崔晓丹,王玉军,周东美.水分管理对污染土壤中砷锑形态及有效性的影响[J].农业环境科学学报,2015,34(9):1665-1673.
- [7] GEBEL T. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology [J]. Chemico-Biological Interactions, 1997, 107(3): 131-144.
- [8] CAVALLO D, IAVICOLI I, SETINI A, et al. Geno-toxic risk and oxidative DNA damage in workers exposed to antimony trioxide[J]. Environmental and Molecular Mutagenesis, 2002, 40(3): 184-185.
- [9] 巫瑞中.石灰-铁盐法处理含重金属及砷工业废水[J].江西理工大学学报,2006,27(3):58-61.
- [10] GEMEINHARDT C, MULLER S, WEIGAND H, et al. Chemical immobilisation of arsenic in contaminated soils using iron(II) sulphate - advantages and pitfalls[J]. Water, Air, & Soil Pollution: Focus, 2006, 6(3/4): 281-297.
- [11] 胡立琼,曾敏,雷鸣,等.含铁材料对污染水稻土中砷的稳定化效果[J].环境工程学报,2014,8(4).
- [12] OKKENHAUG G, AMSTATTER K, LASSEN BUE H, et al. Antimony (Sb) contaminated shooting range soil: Sb mobility and immobilization by soil amendments[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(12): 6431-6439.
- [13] 黄增,黄红铭,王琳,等.砷污染土壤修复中钝化剂的筛选及其工艺条件优化研究[J].应用化工,2017,46(8):1557-1560.
- [14] LI P, ZHANG J F, WANG J X, et al. Heavy metal(loid) pollution in mine wastes of a Carlin-type gold mine in southwestern Guizhou, China and its environmental impacts[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2015, 34(3): 311-319.
- [15] 朱义年,张学洪,解庆林.砷酸盐的溶解度及其稳定性随pH值的变化[J].环境化学,2003,22(5):478-484.
- [16] AREDES S, KLEIN B, PAWLIK M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals[J]. Journal of Cleaner Production, 2012, 29/30: 208-213.
- [17] 吕洪涛,贾永锋,闫洪,等.pH值、碱类型及预停留时间对铁砷共沉淀物长期稳定性的影响[J].生态学杂志,2008,27(9):1576-1579.
- [18] XIFRA O I. Mobility of lead and antimony in shooting range soils[D]. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2006.

编辑:陈锡超 (收稿日期:2018-10-09)