

· 创新与探索 ·

零价纳米铁对青梗菜吸收土壤铬的抑制效果探讨

郑乾送, 陈华林*, 周江敏, 陶月良, 谢华俊, 王晶晶, 顾俊侠, 陈漪梦
(温州大学生命与环境科学学院, 浙江 温州 325035)

摘要:通过盆栽实验探讨不同铬污染水平农田土壤施加零价纳米铁对不同时期青梗菜吸收土壤铬的抑制效果。结果表明,零价纳米铁能够有效抑制青梗菜对铬的富集,且在施加铬铁质量比例为1:20和1:40时效果较好,与对照相比,青梗菜根、茎、叶铬含量最高减少量分别为66%、79%、78%。同一污染土壤,不同采集时期青梗菜体内铬含量无显著差异。青梗菜体内富集的铬含量与土壤总铬含量呈正相关,青梗菜对铬富集量呈现根部>茎部>叶部。

关键词:零价纳米铁;铬污染;土壤修复;抑制;富集;青梗菜

中图分类号:X53 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2019)03-0060-04

Inhibition Effects of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) on Cr Absorption from Soil by Bok Choy

ZHENG Qian-song, CHEN Hua-lin*, ZHOU Jiang-min, TAO Yue-liang,
XIE Hua-jun, WANG Jing-jing, GU Jun-xia, CHEN Yi-meng

(College of Life and Environmental Sciences, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035, China)

Abstract: The inhibitory effects on Cr absorption by bok choy (*Brassica rapa* L. ssp. *Chinensis* L.) were studied by pot experiments and adding nanoscale zero-valent iron (nZVI) to different levels of chromium (Cr) contaminated soil. The results showed that nZVI could effectively reduce Cr accumulation in bok choy, the optimal additive ratio of nZVI were 1:20 and 1:40. Compared to the control group, the concentration of Cr in root, stem and leaf reduced by 66%, 79%, 78%, respectively. In the same contaminated soil, no significant difference of Cr absorption was found in different growth period of bok choy. The accumulation of Cr in bok choy was positively correlated with the total concentration of Cr in the soil. The sequence of Cr concentration in bok choy from high to low was root, stem and leaf.

Key words: nZVI; Cr contaminated; Soil remediation; Inhibition; Accumulation; Bok Choy

随着社会发展,含铬金属业加工、制革、电镀及其他含铬工业废物的排放,致使多数地区土壤受到非常严重的铬污染^[1-2],进而直接影响农作物的安全及品质,农产品质量安全问题也一直是人们关注的热点^[3-4]。因此,如何修复土壤重金属污染及确保农产品安全是目前重要的环境问题^[5]。

由于耕地面积有限和粮食生产的压力,土壤不可能因为污染而废弃不用,要进行大规模修复也不现实^[6-7],因而对中低污染程度农田的重金属进行原位钝化,生产安全的农产品为当务之急。目前常用的重金属钝化修复剂有无机钝化剂、有机钝化剂、微生物钝化剂和新型钝化剂。零价纳米铁颗粒

(nZVI)作为一种性能优越的还原剂和钝化剂,越来越广泛地被应用在污染水体和土壤修复领域^[8-10]。研究表明^[10-13]nZVI能够有效还原土壤Cr(VI)。虽然有关nZVI在铬污染土壤中的研究报道较多,但涉及nZVI对抑制蔬菜富集重金属的研究还较少。今采用nZVI对高、中、低污染土壤进

收稿日期:2018-04-02;修订日期:2019-04-8

基金项目:浙江省国际产业联合研发计划基金资助项目(2019C54002);浙江省自然科学基金资助项目(LY17D010003, LY14D030001)

作者简介:郑乾送(1992—),男,福建宁德人,在读研究生,研究方向为环境生态修复。

*通信作者:陈华林 E-mail: hualin2100@126.com

行钝化,分析 nZVI 的投加量及最佳施用时间,为 nZVI 在重金属污染土壤中的合理使用提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 供试材料

供试土壤采集自温州市瓯海区藤桥镇(TQ)和平阳县水头镇(ST)皮革基地周边的耕地农田。nZVI 材料购买于上海允复纳米科技有限公司。扫描电子显微镜(SEM)结果显示,nZVI 粒径分布在 60 nm ~ 90 nm 之间,平均粒径为 80 nm,已经发生团聚。X 射线衍射仪(XRD)结果显示,nZVI 主要以单质铁存在,44.8°、65.6°峰为单质铁,部分被氧化,25.8°峰为铁氧化物^[14]。

1.2 实验设计

将采集的 4 种污染土壤单独混匀过 20 目筛。设置 4 个投加不同比例(质量比)的 nZVI 处理,土壤总铬:nZVI 颗粒分别为 1:5、1:10、1:20、1:40,以不投加 nZVI 作为对照组(CK)。将各比例 nZVI 与污染土壤充分拌匀后每盆装入 1 kg 混合土壤,每次处理 9 个重复。供试青梗菜为“特选上海青”(Brassica rapa L. ssp. Chinensis L.),将种子放置在水中浸泡 8 h 后沥干施于人工基质中,每个盆中播撒 5 ~ 8 粒浸泡的种子,放置在控光控温控湿的温室内进行育苗。待青梗菜长至三叶一心时期时转移至已投加 nZVI 颗粒的土壤盆中,每盆移栽 2 株。将盆栽放置在大棚内培育,分别在青梗菜的幼苗期(30 d)、快速生长期(40 d)和成熟期(50 d)收获。同时取青梗菜近根系表面的细粒土壤,装入 PE 袋内混合,作为根际土壤(RS)样品。

1.3 样品处理及测定

青梗菜采集后用去离子水清洗并分为根(R)、茎(S)、叶(L)3 部分。根部在 0.02 mol/L Na₂-EDTA 溶液中浸泡 15 min,除去根部表面吸附的重金属,再用去离子水反复冲洗 3 次,用吸水纸

吸干^[15]。

土壤样品测定:将土壤样品自然风干碾碎,称取 0.200 0 g 样品置于聚四氟乙烯消解管中,分别加入 6 mL 浓硝酸、2 mL 氢氟酸和 2 mL 过氧化氢,在微波消解仪上消解,消解完毕用水定容至 50 mL,用火焰原子吸收分光光度法测定总铬。

植物样品测定:将青梗菜根(R)、茎(S)、叶(L)在 105 °C 下烘 2 h,再于 75 °C 下烘至恒重后研磨。准确称取 0.200 0 g 样品置于聚四氟乙烯消解管中,分别加入 5 mL 浓硝酸、2 mL 氢氟酸和 3 mL 过氧化氢,在微波消解仪上消解。消解结束后打开管盖将其放置在电热板上 140 °C 消煮至近干,将其取出加入蒸馏水冲洗并在 25 mL 比色管中定容。用石墨炉原子吸收分光光度法测定样品中总铬。

1.4 数据统计分析

采用 Excel 2003 与 Origin 9.1 作常规数据计算并绘制图形,应用软件 IBM SPSS Statistics 22.0 中的单因素方差分析做差异显著性检验($P < 0.05$)。

2 结果与amp;讨论

2.1 土壤基本理化性质分析

土壤中铬主要以残渣态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 3 种形式存在,占总铬质量的 90% 以上。土壤基本理化性质见表 1,其中 EX 为可交换态,CB 为碳酸盐结合态,OX 为铁锰氧化物结合态,OM 为有机结合态,RES 为残渣态。

2.2 根际土壤(RS)总铬测定结果分析

各处理组不同采集时间根际土壤所测总铬情况表明,根际土壤的总铬测定值相较于未种植蔬菜的原始土壤总铬测定值呈现降低趋势。

4 种供试土样均呈弱酸性,环境中大量的 H⁺,能促进 nZVI 中的 Fe⁰转化为 Fe²⁺,有利于 nZVI 对 Cr(VI)的还原,其后与土壤中的 OH⁻反应,

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil

采样点	pH 值 ^[14]	有机质/% ^[15]	总铬 w/(mg · kg ⁻¹)	EX/%	CB/%	OX/%	OM/%	RES/%
ST-A	5.18 ± 0.02	1.55 ± 0.01	118.44 ± 3.66	1.31 ± 0.11	4.06 ± 0.18	39.06 ± 4.26	17.28 ± 1.85	38.12 ± 1.72
ST-B	5.86 ± 0.01	1.57 ± 0.02	179.37 ± 4.82	3.36 ± 0.22	3.90 ± 0.08	37.96 ± 1.76	14.68 ± 3.76	40.10 ± 1.72
ST-C	5.96 ± 0	2.41 ± 0.03	351.81 ± 2.36	2.11 ± 0.33	4.55 ± 0.09	50.02 ± 4.56	10.89 ± 1.55	32.43 ± 0.52
TQ-A	5.94 ± 0	2.63 ± 0.02	122.21 ± 2.45	1.12 ± 0.08	2.53 ± 0.32	56.47 ± 2.01	9.09 ± 0.44	30.79 ± 2.77

生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或以 $\text{Cr}(\text{III}) - \text{Fe}(\text{III})$ 共沉淀的形式被吸附于 nZVI 表面并形成膜结构^[13,16], 膜主要成分为 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 或者 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$, 其溶解度远低于 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 能显著降低铬在土壤中的迁移能力^[17-18]。此外, 土壤是一个多组分的复杂体系, 对重金属具有一定解吸能力^[19]。随着反应的进行, nZVI 表面便会逐渐被一层氢氧化物覆盖, 然而 nZVI 去除铬主要是利用其反应活性位将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附还原, 这就会影响到 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除。因此, 随着时间的变化, 土壤总铬含量并无明显变化。土壤中铬污染浓度的高低, 对 nZVI 的去除效果也有一定影响。在青梗菜成熟期收集的根际土壤与成长期和快速生长期相比有所上升, 可能与青梗菜体内总铬含量变化有关。当重金属浓度超过植物自身的忍耐限度时, 会在体内形成周密的耐受机制^[20]。综上所述, nZVI 能够抑制青梗菜根系对污染土壤中铬的吸收。

2.3 nZVI 对青梗菜体内总铬含量的影响

2.3.1 可食用部分叶(L)总铬测定结果分析

各处理组不同采集时间青梗菜样品的叶部铬测定结果表明, 添加不同 nZVI 对于青梗菜叶部重金属的富集影响是不同的。与对照组相比, 污染土壤投加 nZVI 种植青梗菜叶部总铬含量总体呈现下降趋势。对于青梗菜叶部铬的积累量, 呈现出随污染土壤总铬含量增加而增大。不同时期采集青梗菜叶部的铬含量也随之变化, 多数情况下青梗菜在快速生长期和幼苗期中可食用部分叶总铬含量比成熟期要高, 而经 SPSS 显著性分析后发现, 3 个不同时期青梗菜叶部中总铬含量的变化无明显显著性差异 ($P > 0.05$)。植物体内一般都含有一定量的铬, 在植物生长发育过程中, 通过根系和叶吸收外界环境中的铬^[21]。青梗菜叶部铬是由其根系吸收污染土壤中铬元素, 并通过木质部向茎叶部运输, 经过一系列的生理生化过程, 在一些转运体或螯合剂的作用下, 完成其在体内的积累和分布定位^[22], 导致青梗菜在吸收土壤重金属过程中虽有所减少, 但时间上未达到显著性差异。随着不同比例 nZVI 的投加, 青梗菜叶部铬含量相对减少, 经 SPSS 显著性分析后发现, 在同一时期 nZVI 投加比青梗菜叶中铬含量的变化呈现明显显著性差异 ($P < 0.05$), 且在 1:20 和 1:40 时达到最佳, 与对照相比抑制可以达 22% ~ 79% 不等。这说明 nZVI 投加对于钝化土壤铬有显著影响, 证实 $\text{Cr}(\text{III})$ 在

土壤中的稳定性。

2.3.2 可食用部分茎(S)总铬测定结果分析

各处理组 3 次不同采集时间蔬菜样品的茎部总铬测定结果表明, 4 种污染土壤种植青梗菜茎部铬富集情况基本一致, 与对照组相比, nZVI 投加所种植的青梗菜茎部总铬测定值明显减少。随着 nZVI 投加比的增加, 不同时期茎部铬富集也不尽相同, 经 SPSS 显著性分析后发现, nZVI 投加比青梗菜茎部富集没有显著性差异 ($P > 0.05$)。与对照组相比, 3 个时期综合来看, 经 SPSS 显著性分析后发现 nZVI 投加比青梗菜茎中铬测定结果的变化呈现显著性差异 ($P < 0.05$)。对于青梗菜茎部铬的积累量, 呈现出随着污染土壤总铬含量增加而增加。随着时间的增加, 虽然青梗菜茎中的总铬含量也随之变化, 但该变化并未发现明显规律。说明 nZVI 能够有效地抑制青梗菜茎部富集铬, 与时间无关。通过比较发现叶部的铬含量略少于茎部的铬含量。

2.3.3 青梗菜根(R)中总铬含量的影响

各处理组 3 次不同采集时间蔬菜样品的根部总铬测定结果表明, 与对照组相比, 投加 nZVI 的高中低污染土壤所种植的青梗菜根部总铬含量显著降低。在 ST-A、ST-B、ST-C、TQ-A 4 种污染土壤 3 个不同时期呈现最高减少量分别达 34% ~ 50%、33% ~ 38%、38% ~ 48%、30% ~ 61%。随着 nZVI 投加比的增加, 经 SPSS 显著性分析发现, 在不同采集时间, 同一 nZVI 投加比以 1:20 和 1:40 投加比的去除效果最为显著 ($P < 0.05$)。

根部总铬含量也在随时间增长而变化。经 SPSS 显著性分析后发现, 在低浓度污染土壤中, 在同一 nZVI 投加比下, 青梗菜不同生长时期对青梗菜根中铬含量的变化有显著性差异 ($P < 0.05$)。其中, ST-A 处理组中快速生长期根部总铬含量比幼苗期升高, 而 TQ-A 处理组中快速生长期根部总铬含量比幼苗期有所下降, 这可能是由于 TQ-A 有机质较高, 有机质高时会与土壤中的铬发生螯合反应, 阻碍植物对铬的吸收。在高中浓度污染土壤中, 3 个采集批次之间, 青梗菜根部总铬含量有变化而无显著性差异。

3 结语

青梗菜中铬是由其根系木质部向茎叶部运输,

在转运体或螯合剂的作用下,完成其在体内的积累和分布定位^[20]。随着青梗菜的生长,根部发达,在吸收土壤中营养物质转运到体内其他部位的同时,对铬的吸收转运能力也会增强,故大部分快速生长期采集的样品中总铬明显升高。随着铬在青梗菜体内的逐渐积累,在达到此生长期一较高浓度时,其自身生理机制开始发挥作用,使得青梗菜体内的铬从地上部分又被转运回根部而排至土壤中,导致根际土中铬含量上升,又或是阻碍根部向其他部分转运重金属。此外,青梗菜根部对土壤中物质的吸收是持续进行的,在nZVI的作用下,土壤中的Cr(VI)逐渐被还原为Cr(III),使得土壤铬铁锰氧化物结合态铬含量增加,为低生物利用性部分,而可交换态、碳酸盐结合态是容易被动植物吸收利用的形态,铁锰氧化物结合物态最终会转化为更稳定的残渣态形式,其在自然环境中很难再被氧化,表明纳米铁的加入降低了铬的生物有效性^[23],从而抑制了根系对土壤铬的吸收。

nZVI能有效钝化土壤铬,并抑制青梗菜根部对土壤铬的吸收,且以1:20和1:40的投加比例对抑制青梗菜吸收土壤铬效果较好。随着污染土壤铬含量的增高,青梗菜根、茎、叶中总铬含量富集随之增加。在同一浓度铬污染土壤中,青梗菜根的总铬含量明显高于茎叶的含量,茎中总铬含量则略微高于叶。由此可见,纳米铁材料不仅能修复铬污染土壤,且在保障生产安全农作物方面具有一定意义。

[参考文献]

- [1] 董彬. 中国土壤重金属污染修复研究展望[J]. 生态科学, 2012, 31(6): 683 - 687.
- [2] 翁炳霖. 农田土壤重金属污染监测及其空间估值方法研究[J]. 农业与技术, 2017, 37(2): 31.
- [3] 陈永, 黄标, 胡文友, 等. 设施蔬菜生产系统重金属积累特征及生态效应[J]. 土壤学报, 2013, 50(4): 693 - 702.
- [4] 孙鹏轩. 土壤重金属污染修复技术及其研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2012, 32(11): 48 - 51.
- [5] 师荣光, 郑向群, 龚琼, 等. 农产品产地土壤重金属外源污染源解析及防控策略研究[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 9 - 13.
- [6] 张厚坚, 王兴润, 陈春云, 等. 典型铬渣污染场地健康风险评价及修复指导限值[J]. 环境科学学报, 2010, 30(7): 1445 - 1450.
- [7] 刘玉强, 李丽, 王琪, 等. 典型铬渣污染场地的污染状况与综合整治对策[J]. 环境科学研究, 2009, 22(2): 249 - 253.
- [8] 赵乾程, 杨欣, 曹田, 等. 土壤重金属污染原位钝化修复及效果评价进展研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(12): 98 - 102.
- [9] WANG Y L, LIN D H. The interaction between nano zero-valent iron and soil components and its environmental implication[J]. Progress in Chemistry, 2017, 29(9): 1072 - 1081.
- [10] DU J, LU J, WU Q, et al. Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 215 - 216(1): 152 - 158.
- [11] FRANCO D V, SILVA L M D, JARDIM W F. Reduction of hexavalent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-batch conditions[J]. Water Air & Soil Pollution, 2009, 197(1-4): 49 - 60.
- [12] SINGH R, MISRAV, SINGH R P. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(9): 4063 - 4073.
- [13] PALNA L D, GUEYE M T, PETRUCCI E. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 281: 70 - 76.
- [14] 董军, 任黎明, 迟子芳, 等. 氧化石墨烯负载纳米零价铁(rGO-nZVI)去除地下水中Cr(VI)的XPS谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 250 - 255.
- [15] 李朝阳, 杨胜香, 陈玲, 等. 纳米材料改良土壤对小白菜吸收和富集重金属的影响[J]. 湖南农业科学, 2010(23): 57 - 62.
- [16] 张悦. 果胶包覆的纳米零价铁作用下土壤中Cr(VI)的去除和迁移规律的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [17] LV X, XU J, JIANG G, et al. Removal of chromium(VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes[J]. Chemosphere, 2011, 85(7): 1204 - 1209.
- [18] WANG Y, FANG Z, KANG Y, et al. Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 275(2): 230 - 237.
- [19] 葛云思, 陈冉, 徐启新. 土壤中铁氧化物对铅吸附-解吸的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(6): 60 - 63.
- [20] 林琦. 重金属污染土壤植物修复的根际机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [21] 赵艺, 赵保卫. 土壤污染对植物根系生长影响的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(6): 13 - 15.
- [22] 卢玲丽. 超积累植物东南景天(*Sedum Alfredii* Hance)对镉的吸收及转运机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [23] SU H, FANG Z, TSANG P E, et al. Stabilisation of nanoscale zero-valent iron with biochar for enhanced transport and in-situ remediation of hexavalent chromium in soil[J]. Environmental Pollution, 2016, 214: 94 - 100.