



钝化材料对土壤中可提取态镉含量影响的测定

任淑霞^{1,2}, 闫芹芹^{1,2}, 闰明涛^{1,2}, 刘 微^{1,2*}

(1. 河北大学 化学国家级实验教学示范中心, 保定 071002; 2. 河北大学 化学与材料科学学院, 保定 071002)

摘要: 科研反哺教学是提高高校培养人才质量的重要手段。该实验设计充分考虑内容、规模、时间和管理等方面的问题, 选取系列研究成果中的一个知识点, 相对独立, 且具有探索研究实验的特点。实验对 3 种钝化材料(羟基磷灰石、小麦生物炭、改性坡缕石)处理的供试土壤, 进行 4 种提取剂(DTPA、0.1 mol/L 盐酸、0.01 mol/L CaCl₂、去离子水)的镉含量测定, 判定供试土壤类型的最佳钝化材料为改性坡缕石, 提取剂为 DTPA。实验安排体现了个体操作与群体合作, 基础操作与现代仪器设备结合。实验内容既传递了学科领域前沿进展, 又兼顾了科学研究工作工具的介绍和使用, 符合创新人才模式培养的要求。

关键词: 钝化材料; 科研反哺教学; 实验设计; 探索研究实验

中图分类号: G642.0

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20220635

Determination of the Influence of Passivation Material on the Content of Extracted Cadmium in Soil

REN Shuxia^{1,2}, YAN Qinqin^{1,2}, RUN Mingtao^{1,2}, LIU Wei^{1,2*}

(1. National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. College of Chemistry & Materials Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: The scientific research feeding teaching is an important means to improve the quality of cultivating talents in universities. The content, scale, time and management problems were considered fully in this experiment. A knowledge point from the series of research results was selected, which was relatively independent and had the characteristic of exploration. The cadmium content of the four kinds of extractors (DTPA, 0.1 mol/L HCl, 0.01 mol/L CaCl₂ and DI-water) was determined for the test soil treated with three passivation materials (HAP, WB and TMP), and the best passivation material TMP and the extractor DTPA of the tested soil type were determined. The experiment design integrated the individual operation and group cooperation as well as the basic operation and modern equipment. This experiment not only conveyed the cutting-edge progress of the discipline field, but also taught students to use the scientific research tools, which conforms to the requirements of innovative talent model training.

Key words: passivation material; scientific research feeds back to teaching; experimental design; explore research experiments

高校担负着国家人才培养的重要使命, 随着经济社会发展对高校人才培养要求的不断变化, 高校人才培养的课程体系也随之调整。实验课作为理论与实践结合的平台, 在培养学生的实践技能、创新能力等多方面具有重要的作用。各高校在实验教学建设上积极改革, 不断梳理实验内容, 剔除陈旧的实验项目, 引入科研成果或工程实践项目转化而来的实验项目, 实现实验教学体

系与课程内容的重构与创新^[1-3]。

重金属的原位钝化修复是通过加入钝化材料, 降低重金属在土壤中的活性, 进而减少植物吸收实现的。绝大多数研究认为土壤 pH、温度、水分、有机质等均影响着钝化稳定性^[4]。修复技术与材料的选择应根据重金属污染的种类以及污染程度、土壤的酸碱度、有机质含量、耕作的环境温度及南北地区土壤的水分差异进行模拟, 从而

收稿日期: 2022-11-06; 修回日期: 2023-04-24

基金项目: 河北省高等学校教育教学改革研究与实践课题(2021GJJG001); 河北省专业学位教学案例(库)建设项目(KCJSZ2021009)。

作者简介: 任淑霞(1973-), 女, 硕士, 高级实验师, 主要从事实验教学及环境保护研究。

* 通信作者: 刘微(1980-), 女, 博士, 教授, 主要从事环境保护相关的教学与科研工作。E-mail: auhlw80@126.com

做出准确的选择。目前对于钝化材料的选择并无标准规范遵循,需要根据实际情况开展工作,既要考虑钝化材料的效果,又要考虑多种环境因素的影响。所以研究不同材料对不同重金属污染土壤的修复效果以及各种外界影响因素对钝化效果的影响大小问题至关重要^[5]。我国农田重金属污染中,镉污染比较严重,基于研究生课题组的研究成果,羟基磷灰石、小麦生物炭、改性坡缕石对Cd的钝化效率高且稳定,更适合应用到原位钝化修复的土壤中。

本实验的设计就是根据研究生课题组近几年关于“农田重金属的治理”的系列研究成果,选取其中一个知识点——不同提取剂对施加钝化材料的土壤中可提取态镉含量的影响测定来开展。

1 实验目的

1) 将前沿研究热点介绍给学生,培养学生的科研兴趣;

2) 了解原子火焰吸收仪器的测定原理及能简单地使用;

3) 了解并会使用统计软件 spss25.0,对测试的相关数据进行分析。

2 实验内容

2.1 实验仪器、设备

原子吸收分光光度计(TAS-900,北京普析);离心机(SIGMA, 2-16P)振荡器(宁波赛福, BHWY-2102C);容量瓶 50 mL 6支。

2.2 实验试剂

HAP(羟基磷灰石)、WB(小麦生物炭)、TMP(改性坡缕石)、DTPA溶液(0.01 mol/L CaCl₂-0.005 mol/L 二乙烯三胺五乙酸-0.1 mol/L 三乙醇胺, pH=7.3)、0.1 mol/L 盐酸、1+1 硝酸、0.01 mol/L CaCl₂、镉标准溶液标准物质 100 μg/mL。

2.3 供试土壤的处理(实验技术人员准备)

采自河北省保定市郊区农田,取表层土样(0~20 cm),风干,磨细后过 20 目筛,待用。供试土壤风干过 20 目筛后,以 Cd(NO₃)₂·4H₂O 配置水溶液调节土壤中 Cd 的浓度为 5 mg/kg,将平衡好离子浓度的土样,阴凉处储存,平衡 30 天。完成后过 20 目筛备用。

平衡好的土样取 300 g 土样平均分成 10 份,编号 0~9,0 号中无钝化剂添加为对照组(CK),

1、2、3 号添加 0.5%(w/w)HAP,4、5、6 号添加 1.2%(w/w) WB,7、8、9 号添加 0.3%(w/w) TMP,依据课题组前期实验结果,选择各钝化材料对土壤镉有效性降低效果最佳的投加量为本实验添加量^[6]。混匀后室温避光培养 30 天,期间定期混匀以保证在土壤中 Cd 与钝化材料分布均匀,用于后期实验。

2.4 实验过程

1) 实验分组

实验分为 4 组(CK、HAP、WBT、MP),每组 4 人(分别负责纯水 DI、HCL、DTPA、CaCl₂ 提取分析工作),CK 组负责标准曲线的测定。

2) 去离子水提取态 Cd

分别称取种土壤样品 5.0 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 去离子水于 25 °C 下 200 r/min 振荡 2 h 后,4000 r/min 离心 10 min,取上清液,上机测定。

3) 盐酸提取态 Cd

称取 5.0 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液于 25 °C 下 200 r/min 振荡 2 h 后,4000 r/min 离心 10 min,取上清液,上机测定。

4) DTPA 提取态 Cd

称取 5.0 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,加入 25 mL DTPA 溶液于 25 °C 下 200 r/min 振荡 2 h 后,4000 r/min 离心 10 min,取上清液,上机测定。

5) 氯化钙提取态 Cd

称取 5.0 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液于 25 °C 下 200 r/min 振荡 2 h 后,4000 r/min 离心 10 min,取上清液,上机测定。

6) 空白试验

分别采用与第 2~第 5 步相同试剂和步骤,不添加供试土样,各做空白 3 次,并记录。

7) 标准曲线的测定

量取镉标准溶液标准物质 100 μg/mL 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 1+1 的硝酸定容到刻度标线,此溶液的浓度为 10 mg/L。分别吸取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。此标准系列,相当于镉的质量浓度分别为 0.00、0.10、0.20、0.40、0.60、1.00 mg/L。

8) 仪器参考条件如表 1 所示。

表 1 镉火焰原子吸收法仪器参考条件

元素	测定波长/nm	通带宽度/nm	灯电流/mA	测量方法	火焰性质
Cd	228.8	1.3	7.5	标准曲线	空气-乙炔火焰

9) 测定将仪器调至最佳工作条件，上机测定，测定顺序为标准系列各点，然后样品空白、试样。

10) 结果表示

镉含量以质量分数计，有：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0)v}{m} \quad (1)$$

式中： ω 为镉含量，单位 mg/hg； ρ 为从校准曲线

上查得有效态镉的质量浓度，单位 mg/L； ρ_0 为试剂空白溶液的质量浓度，单位 mg/L； v 为样品所使用的提取液的体积，单位 mL； m 为试样质量，单位 g。

重复试验结果以算数平均值表示，保留 3 位有效数字。

2.5 数据记录

数据记录如表 2 所示。

表 2 原始数据记录

单位：mg/L

提取剂	处理方式										
	CK		HAP		WBT			MP			
	L0	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	
DI											
HCL											
DTPA											
CaCl ₂											

3 数据处理与分析

随着科学技术的进步，可靠又精准的分析有利于全面获知环境污染发生过程以及追踪环境质量的演变态势。通过环境数据分析能使死板的数据充满活力，可以为决策人员提供有用的隐含信息。对于环境专业的学生，了解并学会使用环境数据分析技术，可以为以后走向科研岗位打下

一定的基础。本实验以研究生获得的数据为例，采用 spss25.0 统计软件教会学生使用，在实践中了解各种统计结果的实际意义。测试数据采用 Origin2021 作图软件，获得直观图。

下面以施加不同钝化材料的土壤处理方式为自变量，以不同提取剂提取的镉含量为因变量，采用 spss 统计分析软件进行单因素方差分析，以研究生测试结果为例进行讲解，如表 3 所示。

表 3 采用 spss25.0 对不同提取剂提取态镉方差分析结果

提取剂	处理方式(平均值±标准差)										f	p
	1-0 n=3	1-1 n=3	1-2 n=3	1-3 n=3	1-4 n=3	1-5 n=3	1-6 n=3	1-7 n=3	1-8 n=3	1-9 n=3		
DTPA	3.16±0.04	3.04±0.02	2.66±0.66	2.35±0.03	2.90±0.02	2.76±0.05	3.01±0.04	0.46±0.02	0.57±0.01	0.94±0.02	3.098.019	0.000**
盐酸	5.00±0.08	4.76±0.02	4.71±0.03	4.50±0.04	4.86±0.01	4.60±0.00	4.72±0.02	4.99±0.02	4.91±0.01	4.93±0.04	80.536	0.000**
CaCl ₂	0.04±0.00	0.03±0.01	0.03±0.00	0.03±0.00	0.03±0.00	0.04±0.01	0.06±0.03	0.02±0.00	0.01±0.00	0.02±0.00	5.760	0.001**
去离子水	0.01±0.00	0.01±0.01	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	1.403	0.251

注：*代表p<0.05, **代表p<0.01。

3.1 数据结果

1) 方差分析结果表

利用方差分析(全称为单因素方差分析)去研究处理方式对于 DTPA 提取态镉、盐酸提取态镉、CaCl₂ 提取态镉、去离子水提取态镉的差异

性。从表 3 可以看出：不同处理方式样本对于去离子水提取态镉表现不显著(p>0.05)，意味着不同处理方式样本对于去离子水提取态镉均表现出一致性。另外，处理方式样本对于 DTPA 提取态镉、盐酸提取态镉、CaCl₂ 提取态镉呈现出显著

性($p < 0.01$),意味着不同处理方式样本对于 DTPA 提取态镉、盐酸提取态镉、 CaCl_2 提取态镉有着显著差异性。

2) 测试数据采用 Origin 作图,如图 1 所示。

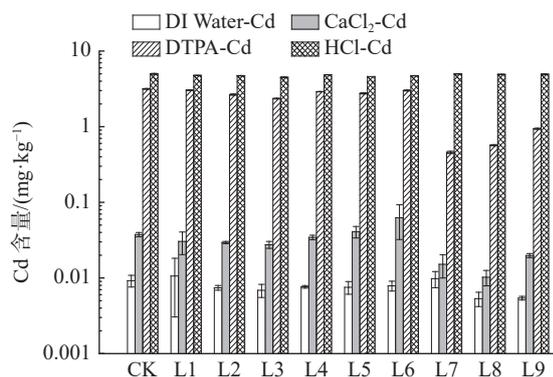


图 1 钝化材料影响下土壤不同可提取态含量的影响

3.2 数据结论

结合图中的直观表达和 spss25.0 统计因素方差分析结果,可得出如下结论。

1) 施加钝化材料钝化污染土壤过程中,各不同处理与 CK 相比,土壤中各种提取态 Cd 浓度变化趋势基本相同,且 CK 中各提取态浓度均高于其他各处理,另外所有处理中各种提取态含量之间存在显著差异($p < 0.01$),其大小关系为 $\text{HCl-Cd} > \text{DTPA-Cd} > \text{CaCl}_2\text{-Cd} > \text{DI Water-Cd}$ (见图 1)。

2) 各处理的土壤在钝化前后 HCl-Cd 的浓度变化统计学中有显著差异,但只是从有效数字的绝对比较上存在显著差异,从变化的百分比上微不足道,并不显著。

3) 添加 HAP、WB 和 TMP 的土壤 DTPA-Cd 含量呈负相关关系,且 TMP 达到显著负相关(-0.989^*),HAP 和 WB 未达到显著水平,表明 TMP 可以显著降低污染土壤中 DTPA-Cd 的含量($p < 0.01$),效果优于 HAP 和 WB。

4) 在 CaCl_2 提取态中,TMP 处理下的 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 含量为各处理中最低,较 CK 降低了 72.68%,为 0.012 mg/kg。

5) 各处理土壤的 DI Water-Cd 含量趋于稳定,均集中在 0.005~0.010 mg/kg 之间。

3.3 结论分析

1) 钝化材料确实能够降低金属镉离子在土壤中的活性,降低植物生物有效性的吸收。

2) 去离子水只能提取水溶状态的镉离子,所以含量最低。

3) 盐酸提取剂的 pH 值过低,溶解能力很强,能够把土壤中一些非代换吸附态重金属溶解,以至于被提取出来,因此其提取的重金属形态不能真正代表生物有效性重金属^[7]。

4) DTPA 络合剂对重金属的作用能力较强,在提取水溶态和交换态的同时,也能把碳酸盐结合态、部分有机结合态以及铁锰氧化物结合态中的重金属提取出来^[8],能较好地反映土壤中重金属的植物可利用性。

5) CaCl_2 属于中性盐,可以反映在自然 pH 值下土壤中重金属的溶解能力,提取的一般为水溶态和可交换态^[9]。 CaCl_2 是土壤背景电解质的重要组成部分,主要通过 Ca^{2+} 交换释放靠静电作用弱吸附重金属以及和 Cl^- 络合的重金属,对土壤的结构破坏较小^[10],所以其值略高于去离子水提取剂。

由以上分析可知,本实验的结论是 4 种提取剂中 DTPA 是最为合适的提取剂,钝化材料 TMP 是供试土壤最好的原位钝化剂。实验的意义是选用去离子水、 CaCl_2 、DTPA 和盐酸作为浸提剂,根据不同钝化材料对重金属吸附能力的不同,选择具有不同程度萃取能力的浸提剂来全面概述金属有效性的变化^[11],可为探究重金属污染土壤的可行性和潜在生态风险性分析奠定一定理论基础。

4 实验教学设计

本实验是以土壤学前言领域研究进展为选题,从科研实践提炼出实验内容,替代环境化学实验课程项目——土壤中镉含量的测定,实验项目不再仅是学会提取并测定土壤中的镉,判断土壤镉污染的程度,而是对 3 种钝化材料处理的供试土壤,进行 4 种提取剂的镉含量测定,应用统计学知识及作图联合分析判定供试土壤类型的最佳钝化材料及提取剂。这样的改编突出了探索研究,让学生把学到的知识应用到实际复杂的问题中,培养学生的分析能力和实践能力。教师制作 4 个微课视频供给学生提前预习(土壤环境前言领域研究进展、spss 相关统计分析知识及软件使用、Origin 作图软件的使用、原子吸收分光光度计的使用)。实验安排体现了个体操作与群体合作,基础操作与现代仪器设备结合。教师首先简单介绍前言知识热点,实验操作流程。再利用震荡 2 h 的期间,简单介绍统计学知识,采用研究生

的测试数据, Origin 软件做图, spss 数据统计分析演示处理。其次讲解原子火焰吸收的原理及操作步骤。实验内容既传递了学科领域前沿进展, 又兼顾了科学研究工作工具的介绍和使用。该实验教学设计内容具备了小论文的编写题材, 学生实验报告可以小论文形式提交, 既锻炼了学生的写作能力, 又培养了学生的逻辑分析能力。

5 结束语

课程是人才培养的核心要素, 课程质量直接决定人才培养质量, 课程质量需要好的课程内容来支撑。钝化材料对土壤中可提取态镉含量影响的测定是由科研成果改编为本科实验项目, 具有高阶性、创新性、挑战度。作为本科实验课程——环境化学实验内容中土壤环境的实验项目, 改编内容符合本科学生的认知规律, 使课程内容具有前沿性、时代性。它需要教师将技术创新及理论创新进行系统化、规范化及理论化的操作, 并学会使用新的科研工具^[12]。这无疑也给教师一定的挑战度, 需要花费时间和精力备课。高层次教师人才将自身的科研能力和专业素质通过言传身教, 既可拓宽本科生的知识面, 帮助其建立严谨的科学态度, 也是提升自己的个人魅力, 提升课堂吸引力的途径之一。该项目能够传递给学生先进的专业知识, 提高学生解决复杂问题的能力和思维, 提高环境化学实验课内容质量, 有助于构建高质量的课程。

参考文献

- [1] 谢广元, 张文军, 彭耀丽, 等. 科研成果转化实验对创新能力培养的探索[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(12): 174-178.
- [2] 吴音, 刘蓉翮, 李亮亮. 科研成果转化为综合性实验教学探索[J]. 实验技术与管理, 2016, 33(8): 162-164.
- [3] 周权锁, 马宗骏, 高彦征, 等. 科研内容和成果向专业实验教学项目的转化[J]. 中国农业教育, 2009(5): 59-61.
- [4] 吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 等. 重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(3): 253-263.
- [5] 刘焕. 小分子有机酸对复垦土壤Cu的吸附解吸动力学研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2019.
- [6] 孙向辉, 蔡寒玉, 赵京, 等. 黏土矿物与磷肥复配对潮土中镉钝化效果及麦苗Cd吸收的影响[J]. 灌溉排水学报, 2020, 39(9): 20-25.
- [7] LI H, HU H Q, LI X Y, et al. Influences of low molar mass organic acids on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by goethite and montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2010, 49(3): 281-287.
- [8] 刘岩. 不同改良剂对镉污染土壤修复的研究[D]. 天津: 南开大学, 2015.
- [9] 迟荪琳, 徐卫红, 熊仕娟, 等. 不同镉水平下纳米沸石对土壤pH、CEC及Cd形态的影响[J]. 环境科学, 2017(4): 1654-1666.
- [10] OH S, KWAK M Y, SHIN W S. Competitive sorption of lead and cadmium onto sediments[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2-3): 376-388.
- [11] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, 2011, 42(2): 503-512.
- [12] 毛春梅. 科研反哺教学实施模式研究[J]. 四川工商学院学术新视野, 2022(2): 10-12.

编辑 钟晓