(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107043627 A
(43)申请公布日 2017.08.15

(21)申请号 201710018659.3

(22)申请日 2017.01.11

(30)优先权数据
10-2016-0015062 2016.02.05 KR

(71)申请人 高丽大学校产学协力团
地址 韩国首尔

(72)发明人 金之滢 崔明灿 崔锺馥 李镕譹

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
代理人 王庆艳 刘继富

(51)Int.Cl.
C09K 17/06(2006.01)
B09C 1/08(2006.01)

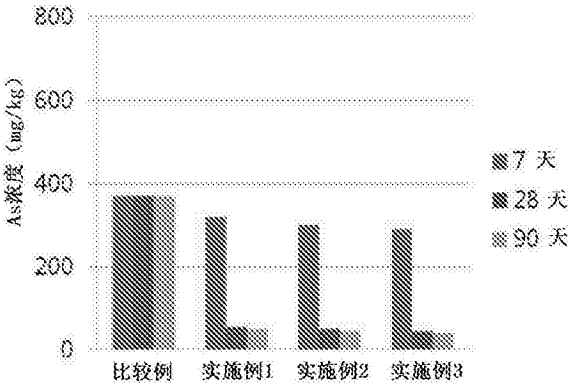
权利要求书1页 说明书7页 附图8页

(54)发明名称

用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物及用其稳定被重金属和砷共污染的土壤的方法

(57)摘要

本发明公开了用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物。该组合物包含牲畜骨粉和海星粉。该组合物可以被应用到被重金属和砷共污染的土壤的处理，使得即便在少量使用时也显著地减少重金属和砷的浓度。因此，该组合物可以被广泛地用作土壤稳定剂。此外，该组合物在防止额外的环境污染中是有效的，同时由于其使用目前被废弃的牲畜骨和海星作为废弃天然资源，其确保了经济效益。本发明还公开了使用该组合物稳定被重金属和砷共污染的土壤的方法。



CN 107043627 A

1.一种用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物，其包含牲畜骨粉和海星粉作为活性成分。

2.根据权利要求1所述的组合物，其中所述组合物包含100重量份的所述海星粉和20至100重量份的所述牲畜骨粉。

3.根据权利要求1所述的组合物，其中所述牲畜骨粉为牛骨粉、猪骨粉或其混合物。

4.根据权利要求1所述的组合物，其中所述牲畜骨粉通过在700℃至1200℃下煅烧牲畜骨或其粉1小时至5小时而获得。

5.根据权利要求1所述的组合物，其中所述海星粉通过在700℃至1200℃下煅烧海星或其粉1小时至5小时而获得。

6.一种用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的方法，其包括向100重量份的被重金属和砷共污染的土壤中添加5至15重量份的根据权利要求1至5中任一项所述的组合物。

用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物及用其稳定被重金属和砷共污染的土壤的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物，其包含牲畜骨粉和海星粉，和使用该组合物稳定被重金属和砷共污染的土壤的方法。

背景技术

[0002] 一般地，土壤连同空气和水是组成生态系统的主要元素，其绝对地起到为植物和动物，包括人类的生存提供基础的作用。土壤可能因各种原因，以各种方式被污染。土壤污染是间接的、慢性的，并且难于处理或恢复。换言之，土壤污染使土壤生物难以生存，并且使地下水变脏，导致对人类间接的损害。土壤污染物的长期积累具有慢性影响，而不是引起急性损伤。像大部分环境资源一样，土壤一旦被污染，就难于净化，且需要比空气污染或水污染更长的时间和更大的经济投入。

[0003] 已知各种土壤污染源。具体地，砷和重金属被认为是威胁生物健康的重要污染源。已经报道了在韩国的工业联合企业、废弃矿区、废弃冶金厂区和射击场周围的土壤被砷和重金属污染。在不同的地质环境中砷和重金属的这种污染从非常不同的来源中出现。

[0004] 迄今已经相对完善地建立了用于工业废水处理的物理化学方法。然而，用于净化被砷和重金属以相对低浓度污染的土壤环境的技术仍旧处于开发的早期阶段。

[0005] 特别地，由于重金属的低溶解性和移动性，其在土壤中长时间保持不动。从土壤中溶解的重金属可以在植物中积累，通过食物链直接或间接地伤害人类和牲畜。通过许多技术处理这些重金属。例如，可以暂时地隔离污染的土壤以分离污染源。另一种技术是净化污染的土壤用于完全处理。或者，可以将污染的土壤转移至填埋场或填在坑中。在韩国，考虑到矿山的位置、经济效益和技术效率，主要使用隔离技术。在其他国家，结合使用隔离技术和净化技术。然而，隔离技术具有难以保护待隔离的污染土壤的处理地点的问题。因为隔离技术基于需要替换新土壤的前提，所以其涉及相当大的成本。净化技术具有的问题是，在用化学品处理后根据条件，例如pH，可能出现再溶解。

[0006] 由于常规的净化技术非常复杂，应该从土木工程的角度来实施，它们关注于减少土壤中污染物的浓度，可能引起土壤固有的物理化学功能和生物学功能的损失，不利地影响植物的生长和微生物生态。因此，迫切需要开发相比常规净化方法，成本低并能够回收目前在韩国被废弃的废弃资源的净化被重金属污染的土壤的方法。

[0007] 在自然环境条件下，砷以含氧阴离子的形式存在，这解释了其与通常以阳离子形式存在的其他重金属污染物不同的行为特性。随着土壤中pH的增加，一般的重金属污染物倾向于与氧化物和氢氧化物共沉淀，或被吸附至水合金属氧化物、有机物和黏土，而失去其移动性。与此相反，砷的移动性随pH增加而增加。在自然环境条件下，砷以各种氧化态存在，其大大地影响了其移动性和存在形式。由于这些原因，当用于一般的重金属的处理技术被应用至砷污染土壤的处理时，未获得令人满意的结果。

[0008] 因此，需要开发创新技术，所述创新技术可以提供用于净化被重金属污染的土壤

的常规技术的问题的解决方案，并可以用来有效地净化不仅被重金属污染的土壤，还有被重金属和砷共污染的土壤。

发明内容

[0009] 考虑到现有技术的问题已做出了本发明，其旨在基于利用废弃资源例如牲畜骨和海星，提供用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物，和使用该组合物稳定被重金属和砷共污染的土壤的方法。

[0010] 本发明的一个方面提供用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物，其包含牲畜骨粉和海星粉作为活性成分。

[0011] 根据本发明的一个实施方案，该组合物可以包含100重量份的海星粉和20至100重量份的牲畜骨粉。

[0012] 根据本发明另外的实施方案，牲畜骨粉可以为牛骨粉、猪骨粉或其混合物。

[0013] 根据本发明的另一个实施方案，牲畜骨粉可以通过在700℃至1200℃下煅烧牲畜骨或其粉末1小时至5小时而获得。

[0014] 根据本发明的又一个实施方案，海星粉可以通过在700℃至1200℃下煅烧海星或其粉末1小时至5小时而获得。

[0015] 本发明还提供用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的方法，其包括向100重量份的被重金属和砷共污染的土壤中添加5至15重量份的该组合物。

[0016] 本发明的组合物可以被应用到被重金属和砷共污染的土壤的处理中，以即便在少量使用时也显著地减少重金属和砷的浓度。因此，本发明的组合物可以作为土壤稳定剂被广泛使用。

[0017] 此外，本发明的组合物使用目前被废弃的牲畜骨和海星作为废弃天然资源。因此，本发明的组合物在防止额外的环境污染上是有效的，同时确保了经济效益。

附图说明

[0018] 由以下实施方案的描述结合其附图，本发明的这些和/或其他方面和优点会变得显而易见并更容易理解：

[0019] 图1显示了对于本发明中使用的牲畜骨粉的X射线衍射分析的结果；

[0020] 图2显示了对于本发明中使用的海星粉的X射线衍射分析的结果；

[0021] 图3显示了用实施例1至3中制备的用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物处理的污染的土壤样品中溶解的砷的时间依赖性浓度；

[0022] 图4显示了用实施例1至3中制备的用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物处理的污染的土壤样品中溶解的铅的时间依赖性浓度；

[0023] 图5显示了用实施例1至3中制备的用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物处理的污染的土壤样品中溶解的铜的时间依赖性浓度；

[0024] 图6和图7显示了被实施例1中制备的用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物稳定的土壤样品的SEM/EDS分析的结果；

[0025] 图8至图10显示了用实施例4中制备的用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物处理的经污染的土壤样品中溶解的砷(图8)、铅(图9)和铜(图10)的时间依赖性浓度，

所述组合物中牛骨粉与海星粉按不同比例混合。

具体实施方式

[0026] 现在将更详细地描述本发明。

[0027] 用于净化被重金属污染的土壤的常规技术具有以下问题:难以保护待隔离的污染土壤的处理地点,和基于需要替换新土壤的前提而导致相当大的成本。这些净化技术具有在用化学品处理后根据条件如pH,可以出现再溶解的问题。由于常规的净化技术非常复杂,应该以土木工程的角度来实施,其关注于减少土壤中污染物的浓度,可能引起土壤固有的物理化学功能和生物学功能的损失,不利地影响植物的生长和微生物生态。除重金属外,目前砷已经成为另一种土壤污染源。然而,由于砷与一般的重金属污染物不同的特性,它难于通过常规土壤净化技术处理。

[0028] 因此,本发明旨在提供利用废弃天然资源的土壤稳定技术,相比于现有技术实现高的经济效益,同时维持土壤的固有功能,并且可以有效地稳定不仅是被重金属污染的土壤,还有被重金属和砷共污染的土壤。

[0029] 目前产生了作为废弃天然资源的大量牲畜骨。例如,已知每年产生约130000吨的牛骨和约70000吨的猪骨。一些动物骨被加工为天然饲料或肥料。近期的报道已经显示了牲畜骨在稳定被重金属污染的土壤中是有效的。在这些情况下,已经做出了尝试以利用牲畜骨作为土壤稳定剂。尽管有这些尝试,牲畜骨在大多数情况下仍旧是废弃的。已知作为废物被埋藏的牲畜骨产生了垃圾渗滤液,并引起在卫生和清洁方面中的问题。

[0030] 海星是属于棘皮动物门的海洋底栖生物。在学术文献中报道了世界上现存约1700个海星物种,包括海燕(Asterina pectinifera)、多棘海盘车(Asterias amurensis)和滤沙海星(Astropecten polyacanthus)。已知约200个海星物种栖息在韩国的海岸区。具体的,多棘海盘车(Asterias amurensis)和海燕(Asterina pectinfera)是肉食性的,并且因为其以有价值的贝类如赤贝、石决明、马尼拉蛤和扇贝为食,被归类为水产养殖业中非常有害的生物。在韩国,由于最近海星的大量繁殖,海洋生态系统处于崩溃的危险中。作为一种防止生态系统崩溃的方法,韩国国家渔业合作社联合会(Korea National Federation of Fisheries Cooperatives)已经购买了海星,但是仍然担心被捕获的海星的处理。已经对海星用于牲畜饲料、食物和肥料的用途进行了许多研究,但是未能实现任何明确的成果。

[0031] 在这些情况下,本发明人已经对废弃天然资源,例如牲畜骨和海星用于污染土壤的稳定用途进行了研究,其结果是发现了已知在稳定被重金属污染的土壤中有效的牲畜骨粉和海星粉的组合在重金属处理上具有效果,并且相比仅使用粉末中的一种,在稳定被重金属和砷共污染的土壤中是非常有效的。已经基于该发现完成了本发明。

[0032] 因此,本发明提供一种用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物,其包含牲畜骨粉和海星粉作为活性成分。

[0033] 在组合物中牲畜骨粉和海星粉的混合比可以依据污染物的种类和浓度来适当地确定。优选地,当其旨在处理被重金属和砷共污染的土壤时,组合物包含100重量份的海星粉和20至100重量份的牲畜骨粉,其可以从以下实施例章节的结果看出。

[0034] 在本发明的组合物中所使用的牲畜骨粉可以是例如牛骨粉、猪骨粉或其混合物,但不限于此。

[0035] 如将在以下实施例章节中所解释的，牲畜骨粉优选地通过以下过程获得。首先，收集牲畜骨，在90℃至150℃下加热1小时至3小时以去除有机物。然后，将不含有机物的牲畜骨清洗、再干燥、压成粉末并煅烧。在700℃至1200℃下进行煅烧1小时至5小时。如图1所示，牲畜骨粉含有大量羟磷灰石。羟磷灰石与被污染的土壤中存在的重金属反应以形成水合硅酸钙和磷氯铅矿。羟磷灰石通过离子交换和与重金属沉淀的机理形成$M_5(PO_4)_3OH$(M＝重金属)。该反应和机理使得牲畜骨粉能够有效地稳定重金属。

[0036] 如将在以下实施例章节中所解释的，海星粉优选地通过以下过程获得。首先，从收集的海星中去除杂质。然后，将干净的海星压成粉末，在700℃至1200℃下煅烧1小时至5小时。如图2所示，海星粉含有大量碳酸盐，包括生石灰(CaO)。煅烧将海星中存在的碳酸钙转化为生石灰。生石灰的存在导致pH的增加。增加的pH引起来自污染土壤的黏土中二氧化硅和氧化铝的溶解，其结果是发生火山灰反应。该火山灰反应产生水合硅酸钙、水合铝酸钙等。这些反应产物与重金属反应以形成分子间键，导致重金属的有效稳定化。

[0037] 在海星粉中存在的钙成分与砷反应以形成难溶的$Ca_3(AsO_4)_2$、$CaHAsO_3$和$Ca_2(AsO_4)OH \cdot 4H_2O$。在牲畜骨粉中含有的羟磷灰石的磷酸根离子($PO_4^{3-}$)与砷酸根离子($AsO_4^{3-}$)离子交换以形成$Ca_5(AsO_4)_3OH$。反应产物的生成解释了组合物有效稳定砷的能力。

[0038] 牲畜骨粉和海星粉的行为证明了本发明的组合物具有非常强的稳定被重金属和砷共污染的土壤的能力。优选地，向100重量份的被重金属和砷共污染的土壤添加本发明的5至15重量份的土壤稳定组合物。

[0039] 参考以下实施例，包括测试实施例将更详细地解释本发明。然而，对于本领域技术人员显而易见的是这些实施例并不旨在限制本发明的范围。

[0040] 实施例

[0041] 用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物的制备

[0042] 实施例1

[0043] 收集牛骨，在约100℃的水中煮沸2小时以去除有机物，清洗，在105℃下干燥2小时，并压成粉末。将该粉末在900℃下煅烧2小时，经由20目的筛网筛滤以获得具有15μm平均直径的牛骨粉。

[0044] 收集海星，从海星中去除杂质，例如表面污垢。将干净的海星自然干燥，并压成粉末。将粉末在900℃下煅烧2小时，经由20目的筛网筛滤以获得具有15μm平均直径的海星粉。

[0045] 将100重量份经煅烧的海星粉与20重量份经煅烧的牛骨粉混合以制备用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物。

[0046] 实施例2

[0047] 除了将100重量份经煅烧的海星粉与60重量份经煅烧的牛骨粉混合外，以与实施例1中的相同方式制备用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物。

[0048] 实施例3

[0049] 除了将100重量份经煅烧的海星粉与100重量份经煅烧的牛骨粉混合外，以与实施例1中的相同方式制备用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物。

[0050] 测试实施例

[0051] 测试实施例1:通过XRD和XRF对牛骨粉和海星粉的成分和其含量的分析

[0052] 在实施例1中获得的牛骨粉和海星粉混合前，将粉末通过X射线衍射(XRD)和X射线

荧光(XRF)分析。牛骨粉和海星粉的XRD的结果分别示于图1和图2中。牛骨粉的XRD和XRF的结果分别示于表1和表2中。海星粉的XRD和XRF的结果分别示于表3和表4中。

[0053] 表1

[0054]

成分	分子式	溶解度(Ksp)
羟磷灰石	$Ca_5(PO_4)_3OH$	$1\times10^{-55.5}$
磷酸氢钙	$CaHPO_4$	2.32×10^{-7}

[0055] 表2

[0056]

	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5	L.O.I
牛骨粉(重量%)	0.07	0.16	0.06	0.01	0.55	34.81	0.17	0.12	0.01	25.63	35.26

[0057] 表3

[0058]

成分	分子式
钙成分	$(Ca,Mg)CO_3$、$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$
	CaO

[0059] 表4

[0060]

	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5	SO_3	L.O.I
天然海星粉	8.11	2.51	0.08	0.65	3.83	64.4	4.13	2.62	0.12	1.88	5.15	6.52
经煅烧的海星粉	4.67	1.08	0.03	0.50	9.33	71.3	3.75	1.47	0.10	1.22	1.87	4.68

[0061] 图1、表1和表2中的结果显示了羟磷灰石是经煅烧的牛骨粉的主要成分，重金属成分从经煅烧的牛骨粉中被有效地去除。以供参考，由于动物的生理特性，重金属成分易于在骨中积累。在粉末中大量羟磷灰石的存在证明了用其稳定重金属的改善的能力，组合物可以被有效地用于土壤稳定。

[0062] 图2、表3和表4中的结果显示了钙盐，特别是生石灰(CaO)是经煅烧的海星粉的主要成分，煅烧进一步增加了生石灰的含量，重金属成分从经煅烧的海星粉中被有效地去除。以供参考，由于动物的生理特性，重金属成分易于在骨中积累。在粉末中大量生石灰的存在证明了用其稳定砷以及重金属的改善的能力，组合物可以被有效地用于土壤稳定。

[0063] 测试实施例2:取决于牛骨粉和海星粉混合比的时间依赖性砷溶解

[0064] 在用实施例1至3中制备的每种土壤稳定组合物处理土壤样品后，测量从土壤样品中溶解的砷的浓度变化。结果示于图3中。

[0065] 基于土壤样品和组合物的总重量，按其含量为6重量%这样的量(基于100重量份的土壤样品，约6.4重量份的量)添加实施例1的土壤稳定组合物。基于土壤样品和组合物的总重量，按其含量为8重量%这样的量(基于100重量份的土壤样品，约8.7重量份的量)添加实施例2的组合物。基于土壤样品和组合物的总重量，按其含量为10重量%这样的量(基于

100重量份的土壤样品，约11.1重量份的量)添加实施例3的组合物。

[0066] 不管粉末的混合比，相比不用任何所述组合物处理的比较例，从用土壤稳定组合物处理的土壤样品中溶解更少的砷。特别地，当土壤样品用实施例3的组合物处理时，在短时间中从土壤样品中溶解最少量的砷，其中在实施例3的组合物中，以1:1的重量比混合牛骨粉和海星粉。

[0067] 测试实施例3:取决于牛骨粉和海星粉混合比的时间依赖的铅溶解

[0068] 在用实施例1至3中制备的每种土壤稳定组合物处理土壤样品后，测量从土壤样品中溶解的铅的浓度变化。结果示于图4中。

[0069] 以与测试实施例2中所使用的相同量添加土壤稳定组合物。

[0070] 不管粉末的混合比，相比不用任何所述组合物处理的比较例，从用土壤稳定组合物处理的土壤样品中溶解更少的铅。特别地，当土壤样品用实施例3的组合物处理时，在短时间中从土壤样品中溶解最少量的铅，其中在实施例3的组合物中，以1:1的重量比混合牛骨粉和海星粉。

[0071] 测试实施例4:取决于牛骨粉和海星粉混合比的时间依赖的铜溶解

[0072] 在用实施例1至3中制备的每种土壤稳定组合物处理土壤样品后，测量从土壤样品中溶解的铜的浓度变化。结果示于图5中。

[0073] 以与测试实施例2中所使用的相同量添加土壤稳定组合物。

[0074] 不管粉末的混合比，相比不用任何所述组合物处理的比较例，从用土壤稳定组合物处理的土壤样品中溶解更少的铜。特别地，当土壤样品用实施例3的组合物处理时，在短时间中从土壤样品中溶解最少量的铜，其中在实施例3的组合物中，以1:1的重量比混合牛骨粉和海星粉。

[0075] 测试实施例5:通过用组合物处理来稳定的土壤的SEM/EDS分析

[0076] 用实施例1的组合物处理土壤样品，并通过SEM-EDS分析。结果示于图6和图7中。

[0077] 该结果证明了向土壤样品中添加的组合物与重金属或砷反应以形成晶体材料，如通过SEM确定的。晶体材料的EDS分析显示检测到了重金属，例如铅(Pb)和铜(Cu)，揭示了在晶体材料中重金属的稳定。这些结果的结论是:组合物在稳定被重金属和砷共污染的土壤中是有效。

[0078] 实施例4

[0079] 除了将经煅烧的海星粉与经煅烧的牛骨粉按表5中所示的比例混合外，以与实施例1中的相同方式制备用于稳定被重金属和砷共污染的土壤的组合物。

[0080] 表5

[0081]

稳定剂组合		混合比和含量（g）				
		4:1	1.5:1	1:1	1:1.5	1:4
组合	经煅烧的海星	16.8	12.6	10.5	8.4	4.2
	牛骨	4.2	8.4	10.5	12.6	16.8
	稳定剂编号	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5

[0082] 测试实施例6:取决于牛骨粉和海星粉混合比的时间依赖性的砷溶解、铅溶解和铜溶解

[0083] 在用实施例4中制备的土壤稳定组合物处理土壤样品后，测量从土壤样品中溶解的砷、铅和铜的浓度变化，结果分别示于图8至图10中。

[0084] 如表6所示，土壤样品中存在大量的砷和重金属。

[0085] 表6

[0086]

As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
370 (mg/kg)	0.11 (mg/kg)	158 (mg/kg)	3200 (mg/kg)	43.3 (mg/kg)	8.3 (mg/kg)

[0087] 将实施例4中制备的组合物S-1至S-5中的每一个以不同的量添加，使得基于土壤样品和组合物的总重量，其含量为3重量％(基于100重量份的土壤样品，约3.1重量份的量)、5重量％(基于100重量份的土壤样品，约5.3重量份的量)、7重量％(基于100重量份的土壤样品，约7.5重量份的量)和10重量％(基于100重量份的土壤样品，约11.1重量份的量)。

[0088] 不管粉末的混合比，相比不用任何所述组合物处理的比较例，从用土壤稳定组合物处理的土壤样品中溶解更少的的砷、铅和铜。因此，可以将组合物应用到被重金属和砷共污染的土壤处理中，使得即便在少量使用时也显著地减少重金属和砷的浓度，这证明了组合物可以广泛地用作土壤稳定剂。

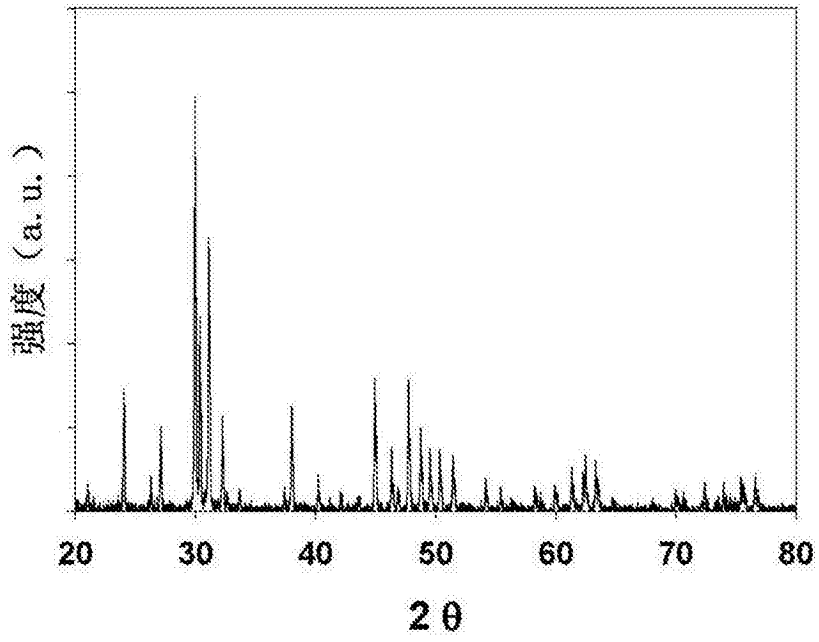

强度（a.u.）
20
30
40
50
60
70
80
2θ

图1

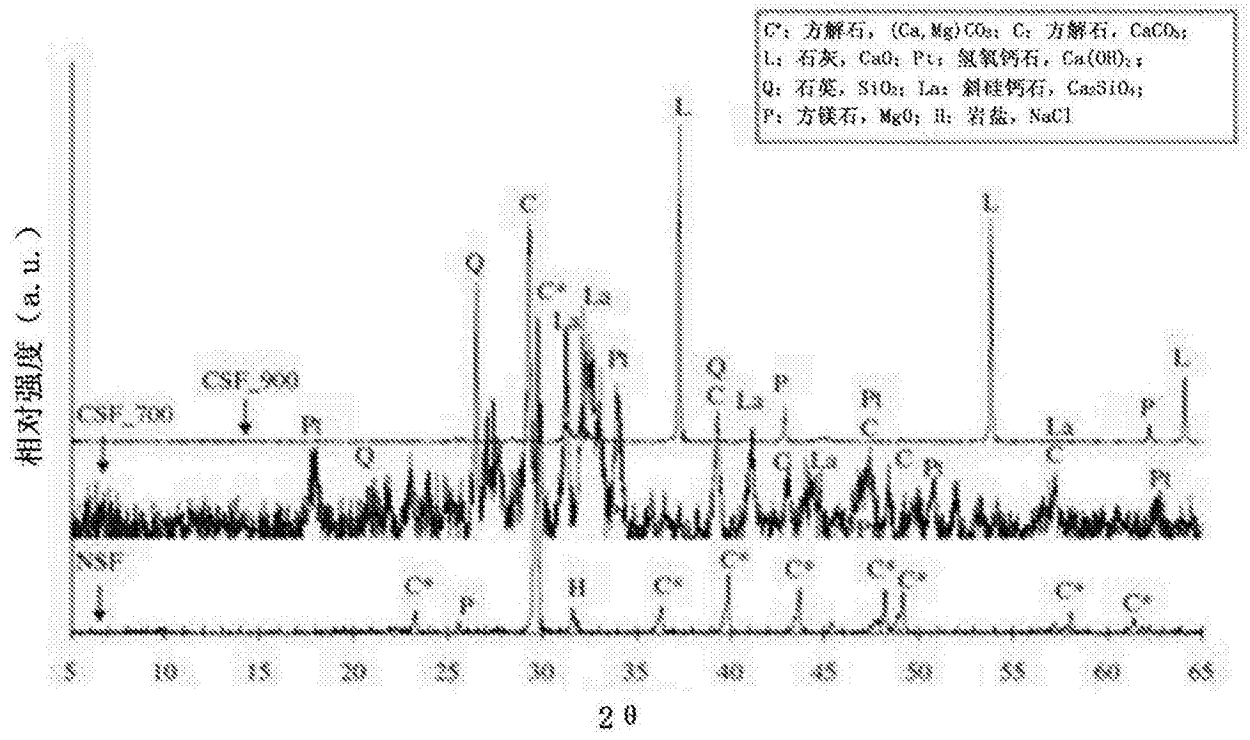

C*：方解石，(Ca,Mg)CO3；C：方解石，CaCO3；
L：石灰，CaO；Pc：氢氧钙石，Ca(OH)2；
Q：石英，SiO2；La：斜硅钙石，Ca2SiO4；
P：方镁石，MgO；H：岩盐，NaCl
相对强度（a.u.）
CSF_700
CSF_900
NSF
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
2θ

图2

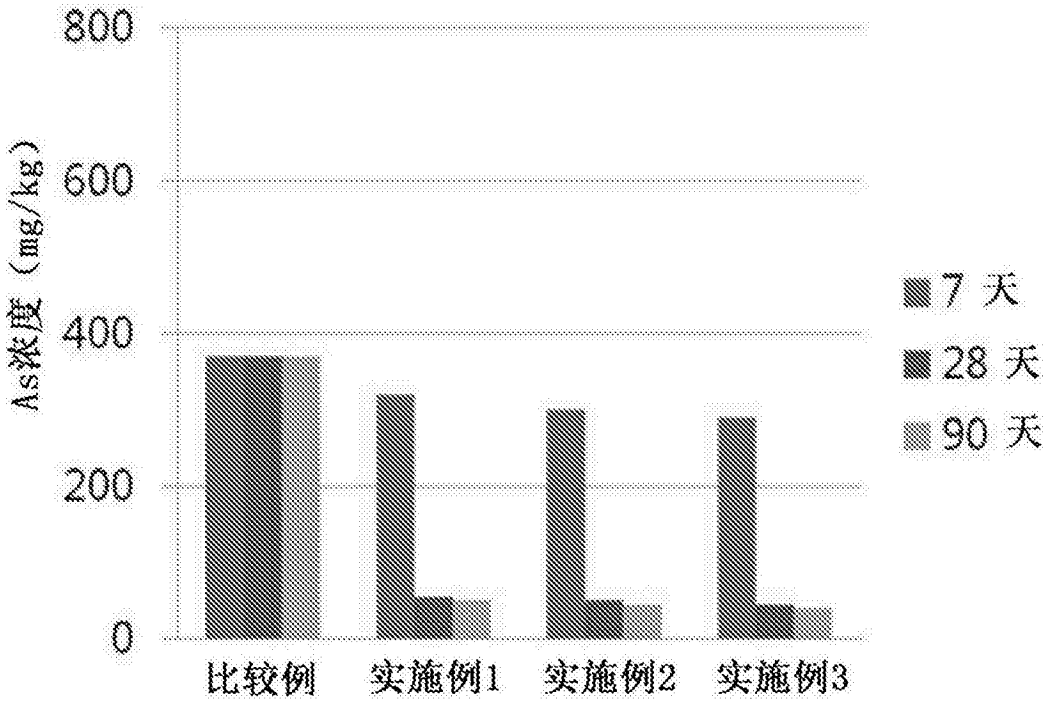

800
600
400
200
0
As浓度（mg/kg）
7 天
28 天
90 天
比较例
实施例1
实施例2
实施例3

图3

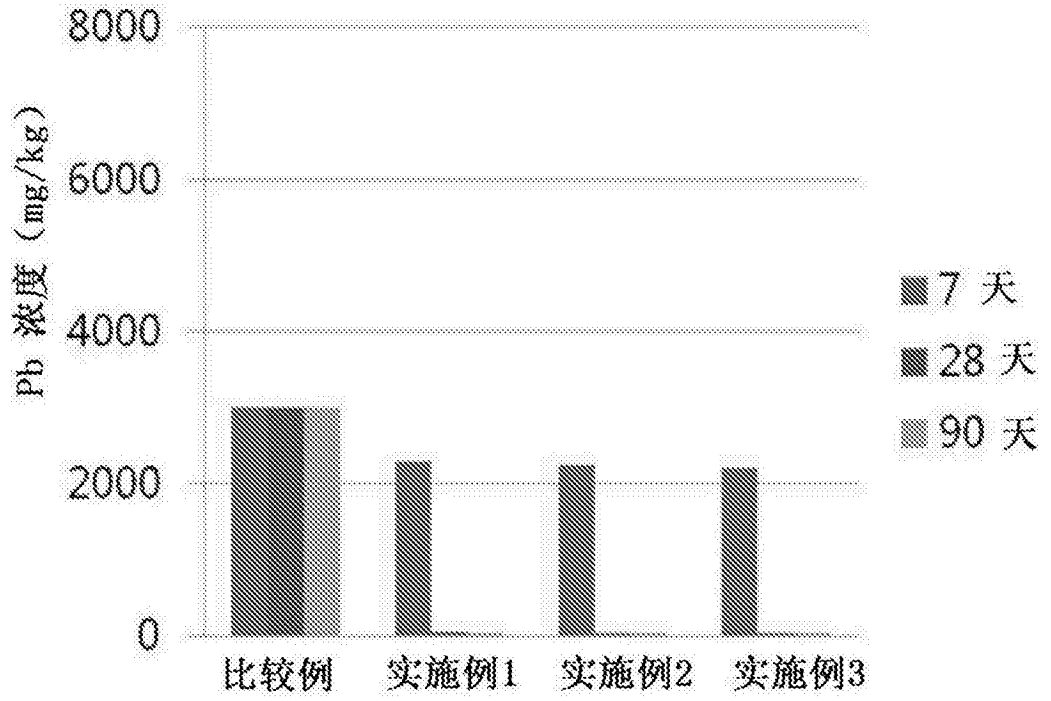

8000
6000
4000
2000
0
Pb 浓度（mg/kg）
7 天
28 天
90 天
比较例
实施例1
实施例2
实施例3

图4

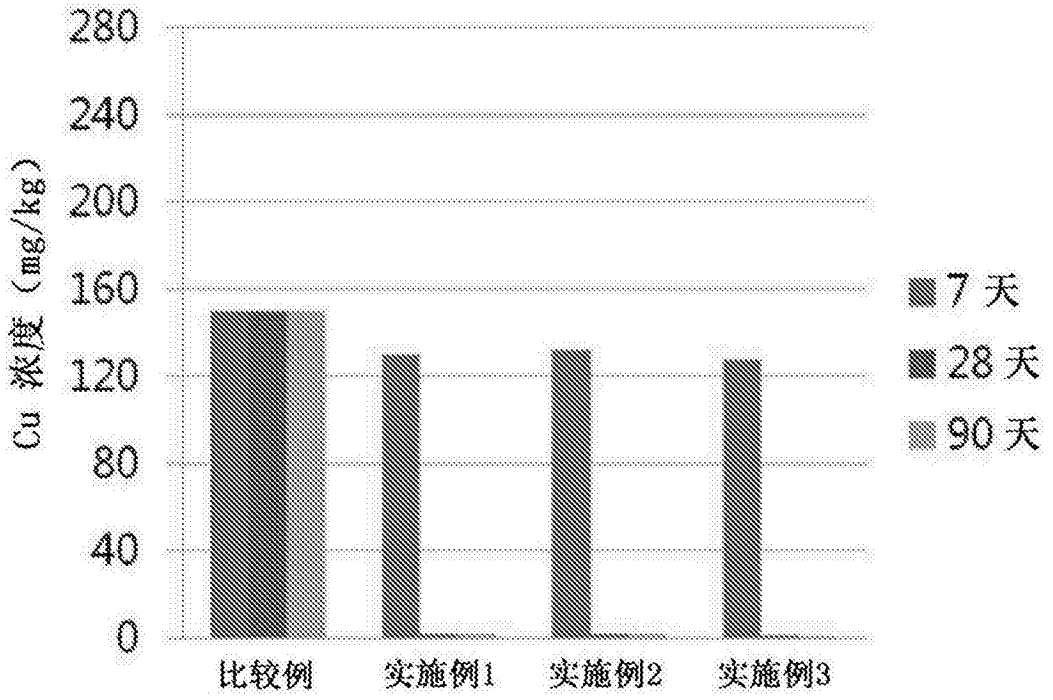

280
240
200
160
120
80
40
0
Cu 浓度（mg/kg）
7 天
28 天
90 天
比较例
实施例1
实施例2
实施例3

图5

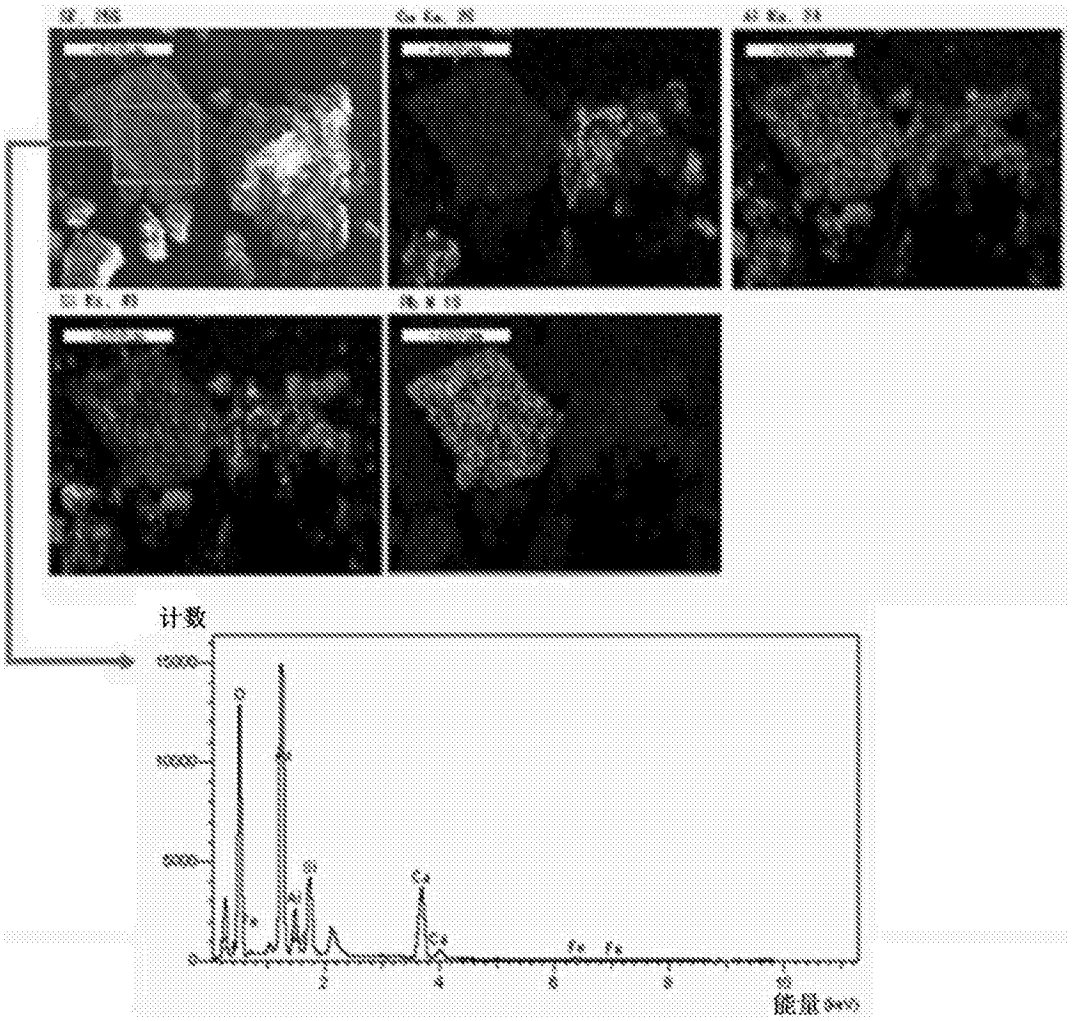


图6

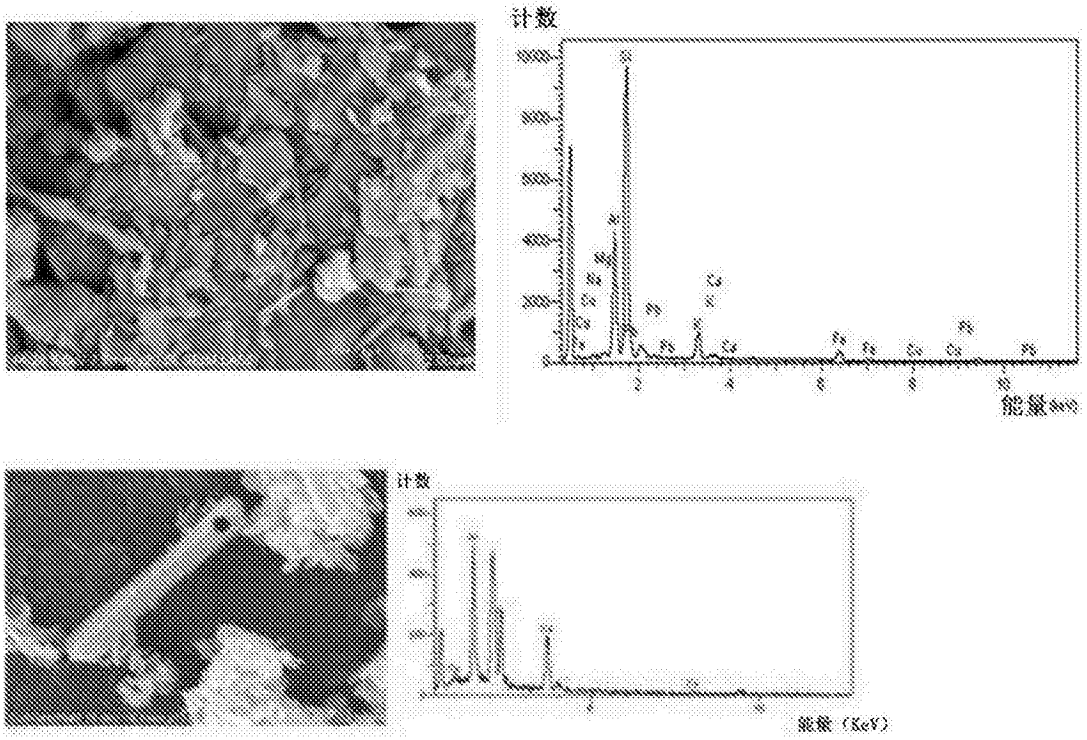


图7

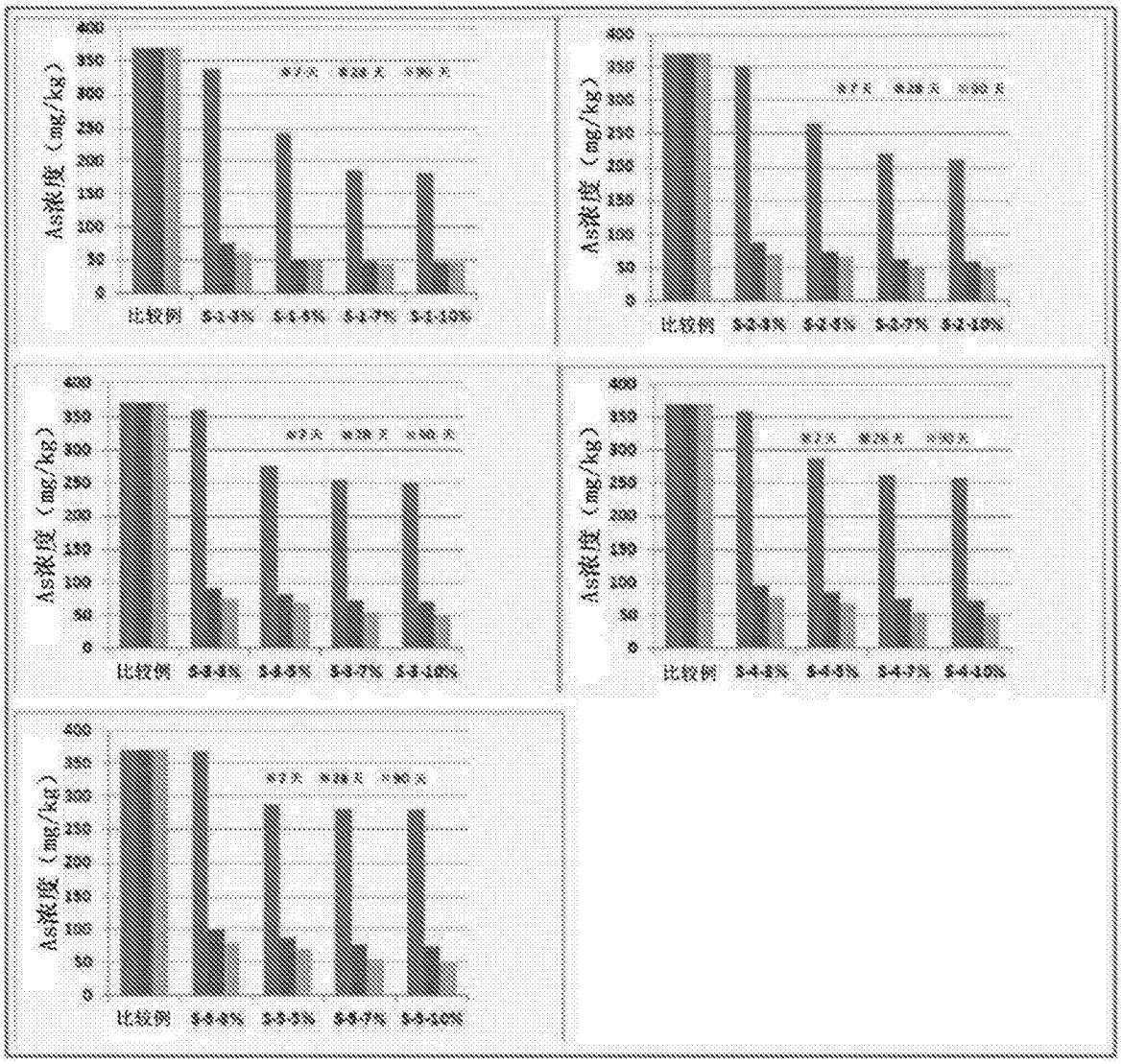

As浓度（mg/kg）
比较例
实施例4-1
实施例4-2
实施例4-3
实施例4-4
As浓度（mg/kg）
比较例
实施例3-1
实施例3-2
实施例3-3
实施例3-4
As浓度（mg/kg）
比较例
实施例2-1
实施例2-2
实施例2-3
实施例2-4
As浓度（mg/kg）
比较例
实施例1-1
实施例1-2
实施例1-3
实施例1-4
As浓度（mg/kg）
比较例
实施例5-1
实施例5-2
实施例5-3
实施例5-4

图8

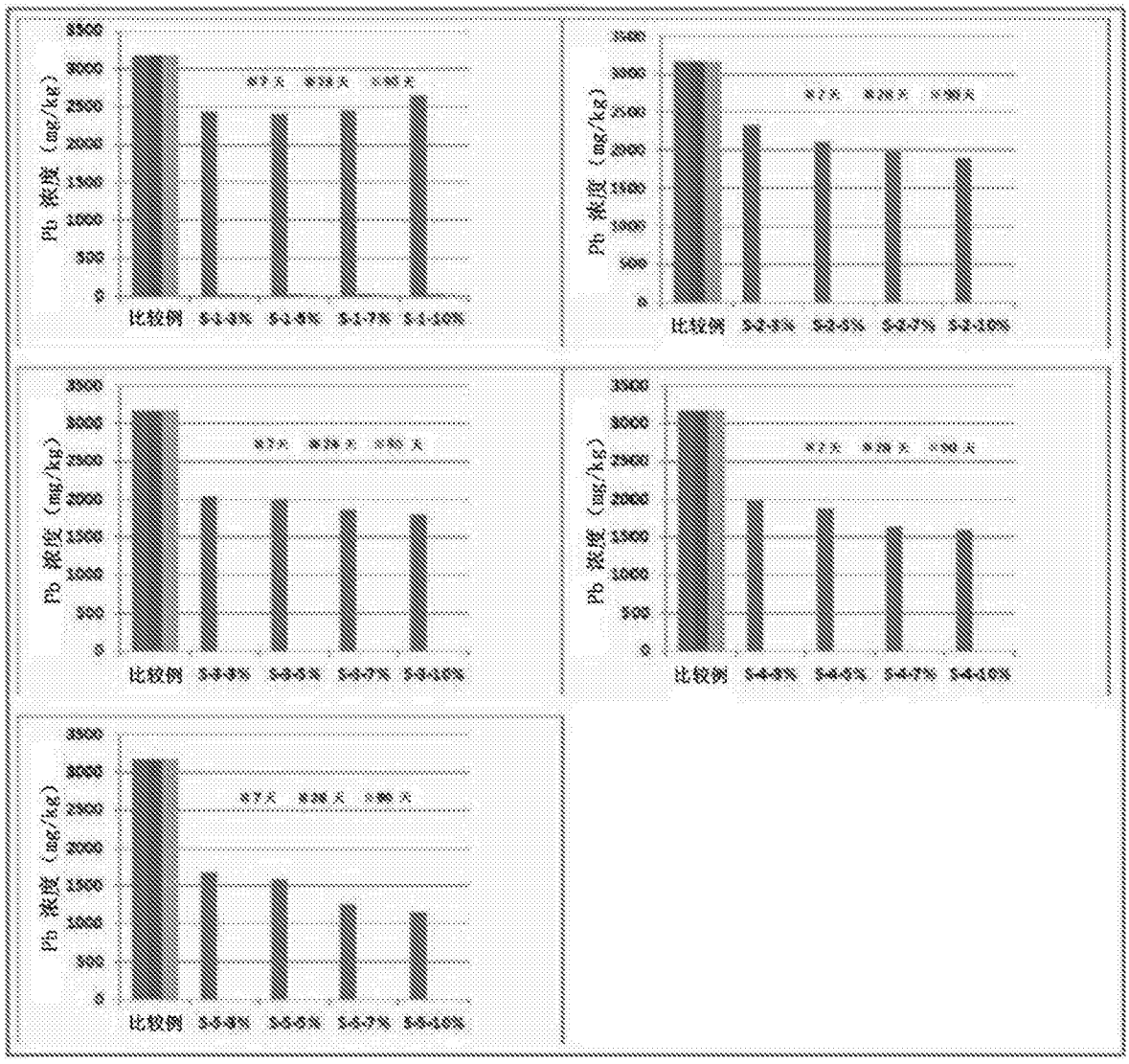

Pb 浓度（mg/kg）
比较例
S-1-3%
S-1-5%
S-1-7%
S-1-10%
Pb 浓度（mg/kg）
比较例
S-2-3%
S-2-5%
S-2-7%
S-2-10%
Pb 浓度（mg/kg）
比较例
S-3-3%
S-3-5%
S-3-7%
S-3-10%
Pb 浓度（mg/kg）
比较例
S-4-3%
S-4-5%
S-4-7%
S-4-10%
Pb 浓度（mg/kg）
比较例
S-5-3%
S-5-5%
S-5-7%
S-5-10%

图9

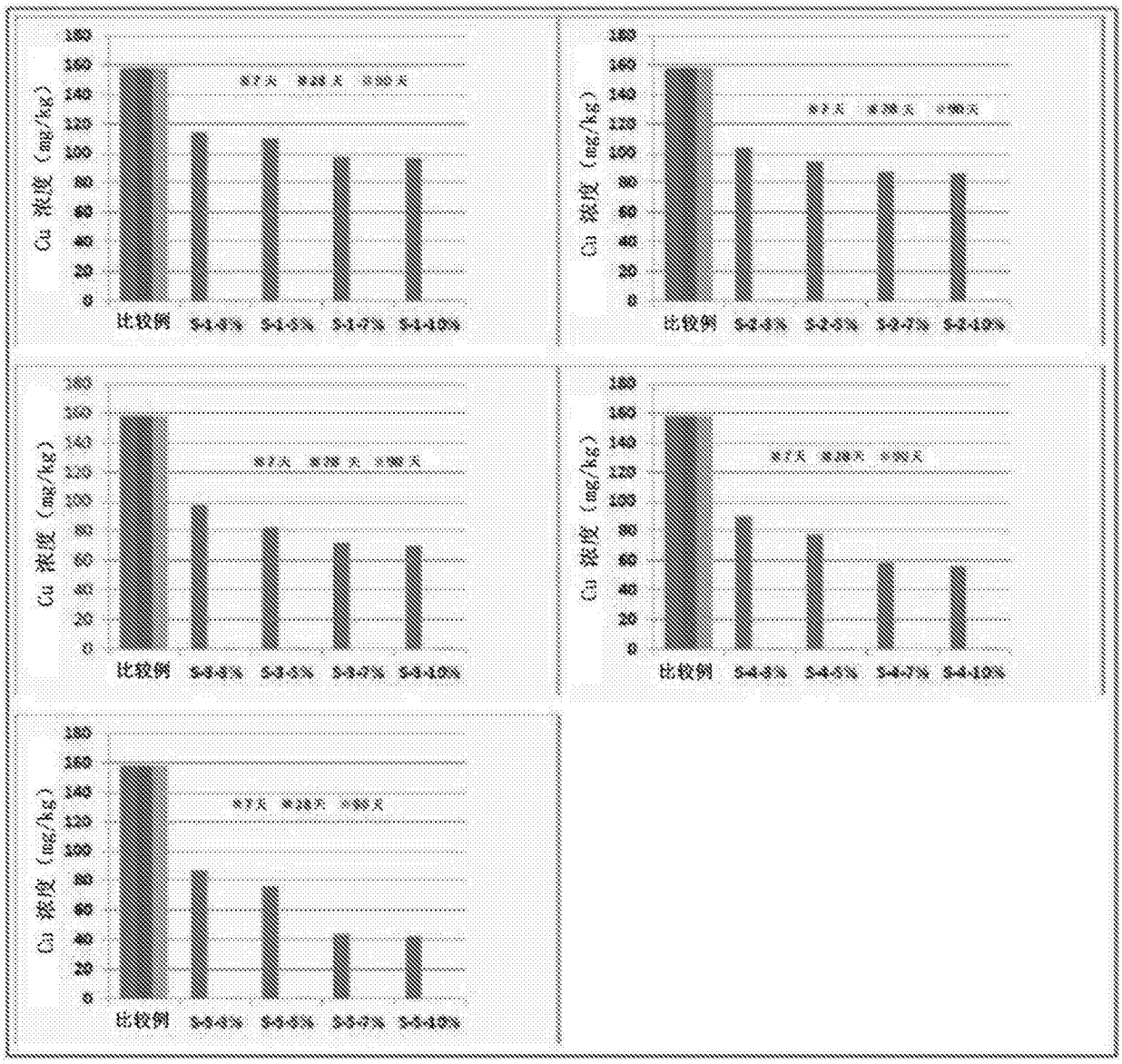

Cu 浓度（mg/kg）
Cd 浓度（mg/kg）
比较例
S-1-8%
S-1-5%
S-1-7%
S-1-10%
S-2-8%
S-2-5%
S-2-7%
S-2-10%
S-3-8%
S-3-5%
S-3-7%
S-3-10%
S-4-8%
S-4-5%
S-4-7%
S-4-10%

图10