

复合淋洗剂对镉污染土壤的淋洗效果

周芙蓉, 钟礼春, 杨寿南 (四川省核工业辐射测试防护院, 四川成都 610052)

摘要 [目的]探讨复合淋洗剂对重金属的淋洗效果。[方法]以镉污染土壤为材料,采用振荡淋洗法研究了 CA + CaCl₂、CA + FeCl₃ 及 CA + CaCl₂ + FeCl₃ 组合试剂对土壤中镉的去除效果。[结果]几种试剂在组合条件下对镉的去除率均要高于单一试剂淋洗的去除率,且 CA + FeCl₃ 对土壤中镉的去除效果最好,去除率为 86.31% ~ 89.61%。从淋洗前后的镉有效态含量来看,CA + FeCl₃ (3:1) 中镉有效态含量最高,达 1.794 μg/L。形态分析结果表明,经淋洗剂淋洗后,土壤中的可交换态镉大部分被淋洗出来,其所占比例大大降低,可氧化态和残渣态含量比例增加,土壤中活性态镉减少,生物毒性大大降低。[结论]CA + FeCl₃ (3:1) 对土壤中镉的去除效果最好,去除率达 89.61%。

关键词 淋洗剂;镉污染;土壤修复

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)23-0052-03

Leaching Effects of Compound Eluent on Cadmium Contaminated Soil

ZHOU Fu-rong, ZHONG Li-chun, YANG Shou-nan (Sichuan Radiation Detection and Protection Institute of Nuclear Industry, Chengdu, Sichuan 610052)

Abstract [Objective] To study the leaching effect of complex eluent on heavy metals. [Method] With cadmium contaminated soil as the material, the removal of cadmium in soil by CA + CaCl₂, CA + FeCl₃ and CA + CaCl₂ + FeCl₃ combination reagent was studied by oscillating elution method. [Result] The results showed that the removal rate of cadmium by several reagents in combination was higher than that by single reagent. CA + FeCl₃ had the best effect on cadmium removal in soil, and the removal rate was 86.31% - 89.61%. The effective content of cadmium in CA + FeCl₃ (3:1) was the highest, reaching 1.794 μg/L, according to the available cadmium content before and after leaching. Morphological analysis results showed that the spray lotion after leaching in soil exchangeable cadmium were mostly leached out, its proportion was greatly reduced, oxidizable and residual content was increased, the activity of cadmium in the soil decreased, the biological toxicity was greatly reduced. [Conclusion] CA + FeCl₃ (3:1) had the best removal efficiency of cadmium in soil, and the removal rate was 89.61%.

Key words Leaching reagent; Cadmium contamination; Soil remediation

重金属污染是目前世界各国严重的环境污染问题之一,我国受重金属污染的耕地面积达 2 000 万 hm², 占全国耕地总面积的 1/6。2014 年全国土壤污染状况调查公报显示,我国土壤总的点位超标率为 16.1%, 其中耕地土壤点位超标率为 19.4%^[1]。四川土壤总点位超标率为 28.7%, 其中轻度、中度、中度和重度污染点位比例分别为 22.60%、3.41%、1.59% 和 1.07%, 污染类型以无机型为主,无机污染物超标点位占全部超标点位的 93.90%^[2]。土壤重金属污染可使土壤肥力和作物的产量与品质降低,并最终通过食物链危及人类健康^[3-4]。土壤淋洗技术是利用水或其他淋洗剂,通过螯合、沉淀等作用,分离污染土壤组分或将土壤中的污染物转移至液相,再对含污染物的淋洗液进行处理。土壤淋洗修复技术可以将重金属从土壤中彻底去除,且所用时间较短,因此该技术越来越受到重视^[5]。土壤淋洗技术的关键是淋洗剂的选择,既要考虑对重金属的去除能力,又要考虑对土壤理化性质的破坏性,同时具备价格经济和实用性,不对环境造成二次污染^[6-7]。目前,国内外研究的土壤淋洗剂大致上可以分为三类:无机和有机酸淋洗剂、人工螯合剂、生物表面活性剂^[8-10]。一种土壤淋洗剂不一定适应于不同污染类型土壤的修复治理,必须根据土壤性质来确定淋洗剂的配比、淋洗方法及淋洗剂用量。柠檬酸是一种天然有机酸,能与大部分重金属形成可溶性螯合物,增强重金属的迁移性。相对于盐酸、硝酸等无机酸,柠檬酸在对土壤的淋洗过程中对土壤理化性质及生物结构影响相对较小,且其价格便宜、

在土壤中易被降解,不会造成二次污染,是一种非常有应用前景的淋洗剂^[11]。然而单一淋洗剂对土壤中重金属的去除效果有限,对于重金属污染土壤淋洗的研究可以探索多种淋洗剂的复合使用,以达到更好的去除效果^[12]。因此,根据四川省土壤污染特征及土壤特性,笔者选取了柠檬酸与其他几种淋洗剂,研究在复合使用条件下对土壤中镉的去除效果,以期对重金属污染土壤的修复提供切实可行的技术方案,达到土壤生态环境修复的目的。

1 材料与方法

1.1 供试材料 供试土壤采自什邡市某化工厂附近的镉污染土壤耕作层,土壤理化性质:pH 6.98,阳离子交换量(CEC) 8.84 cmol(+) / kg,有机质含量 32.40 g/kg,全氮 16.61 g/kg,碱解氮含量 134.00 mg/kg,有效磷含量 29.80 mg/kg,速效钾含量 92.00 mg/kg,总镉含量 50.30 mg/kg。土壤中镉含量严重超出 GB 15168—2008 的二级标准限值,属于重度污染土壤。

试验所用试剂柠檬酸(CA)、氯化钙(CaCl₂)、氯化铁(FeCl₃)均为分析纯。

1.2 试验设计 根据前期试验结果和减少修复成本,综合考虑试验用 CA、CaCl₂、FeCl₃ 的浓度分别为 0.1、0.5、0.1 mol/L,分析单一试剂淋洗对土壤中镉的去除效果。复合淋洗试验即为 CA 与 CaCl₂、FeCl₃ 的组合试验,分别为 CA + CaCl₂、CA + FeCl₃、CA + CaCl₂ + FeCl₃, 比较不同试剂不同体积比组合的淋洗效果。采用振荡淋洗的方法,具体为取若干个聚丙烯瓶,每瓶称取土样 5 g,第 1 次淋洗每瓶按液固比 3:1 加入淋洗液,在室温下以 180 r/min 振荡 3 h,然后置于离心机,在 4 000 r/min 转速下离心 10 min,将上层液体倒出。

作者简介 周芙蓉(1986—),女,四川德阳人,工程师,博士,从事土壤修复研究。

收稿日期 2017-05-26

第 2 次淋洗,每瓶按液固比 2:1 加入上述复合淋洗液,在室温下以 180 r/min 振荡 2 h,然后置于离心机上,在 4 000 r/min 转速下离心 10 min,将上层液体倒出。最后在瓶中加入 10 mL 蒸馏水以 180 r/min 振荡 0.5 h,然后置于离心机上,在 4 000 r/min 转速下离心 10 min,将上层液体倒出。同样条件下再用蒸馏水淋洗 2 次,得到修复土壤。

1.3 测定指标与方法 土壤 pH 采用玻璃电极法测定^[13];土壤阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵交换法测定^[14];有机质含量采用重铬酸钾容量法测定^[15];全氮含量采用自动定氮仪法测定^[16];碱解氮含量采用碱解扩散法测定^[17];土壤速效钾含量采用醋酸铵浸提-火焰光度法测定^[18];土壤有效磷含量采用碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法测定^[19];镉全量分析用盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸四酸进行消解,火焰原子吸收光谱仪进行测定^[20];镉有效态含量采用 DTPA(二乙基三胺五乙酸)提取法,石墨炉原子吸收光谱仪进行测定^[21]。

土壤镉形态采用 BCR 法进行测定^[22]。BCR 法将重金属分成 4 种形态:可交换态、铁锰氧化物结合态、有机物和硫化物结合态、残渣态。可交换态:称取 1.000 g 样品于 100 mL 聚丙烯离心管中,加入 0.11 mol/L HAc 提取液 40 mL,室温下振荡 16 h(250 r/min,保证管内混合物处于悬浮状态),然后离心分离(3 000 r/min,20 min),倾出上层清液于聚乙烯瓶中,于 4 °C 冰箱中保存,待测。加入 20 mL 高纯水清洗残余物,振荡 20 min,离心,弃去清洗液。铁锰氧化物结合态:向第 1 步(可交换态)提取后的残余物中加入 0.5 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (用 2 mol/L HNO_3 调整 pH 为 1.5)提取液 40 mL,振荡 16 h,离心分离。其余操作同第 1 步。有机物和硫化物结合态:向第 2 步(铁锰氧化物结合态)提取后的残余物中缓慢加入 10 mL H_2O_2 ,盖上表面皿,振荡均匀后室温下静置 1 h,然后于 85 °C 水浴锅中保持 1 h,加热至溶液近干。冷却后,再加入 10 mL H_2O_2 重复上过程。冷却后加入 1 mol/L NH_4OAc (用浓硝酸调整 pH 为 2)提取液 50 mL,室温下振荡 16 h(250 r/min,保证管内混合物处于悬浮状态),然后离心分离(3 000 r/min,20 min),倾出上层清液于聚乙烯瓶中,保存于 4 °C 冰箱中待测。残渣态:将经过第 3 步(有机物和硫化物结合态)提取后的残渣小心转移到聚四氟乙烯烧杯中,然后用盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸四酸进行消解。

镉去除率(%) = 淋洗液中镉含量/土壤中镉含量 × 100

1.4 数据处理 采用 Excel 2003 进行去除率计算,并进行绘图。

2 结果与分析

2.1 单一淋洗试剂对土壤中镉的去除率 从图 1 可见,CA、 CaCl_2 、 FeCl_3 单独淋洗时,去除率分别为 55.20%、60.60%、75.90%。可以看出,单独淋洗时 FeCl_3 对土壤中镉的去除率最高。

2.2 不同淋洗剂组合对土壤中镉的去除率 由表 1 可知,CA + CaCl_2 组合 2 次淋洗对土壤中镉的去除率最高达到 87.79%,去除效果要高于 2 种试剂单独淋洗。CA + CaCl_2 的

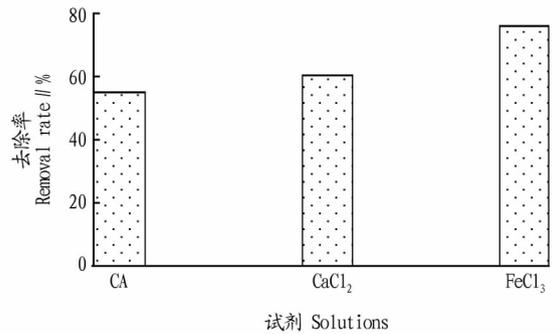


图 1 单一淋洗剂对土壤中镉的去除效果

Fig. 1 The removal efficiency of single solution on cadmium in soil

2 种不同混合比例之间差异不明显。第 1 次淋洗的去除率较高,可达到 81.25%,第 2 次淋洗仅为第 1 次的 8.05%。CA + FeCl_3 组合淋洗对土壤中镉的去除率最高达到 89.61%,去除效果要高于 2 种试剂单独淋洗。CA + FeCl_3 的 4 种不同混合比例之间差异不明显。第 1 次淋洗的去除率较高,可达到 84.57%,第 2 次淋洗仅为第 1 次的 2.06%。CA + CaCl_2 + FeCl_3 3 种试剂组合淋洗对土壤中镉的去除率与 CA + CaCl_2 组合及 CA + FeCl_3 组合之间不明显,2 次淋洗对镉的去除率最大为 88.21%。

CA 与 CaCl_2 、 FeCl_3 组合后,土壤中镉的去除率均要高于几种试剂单独淋洗时的去除率。CA + CaCl_2 第 1 次淋洗的去除率为 81.25%,CA + FeCl_3 第 1 次淋洗的去除率可达到 84.57%,CA + CaCl_2 组合条件下的去除率高于单独淋洗时的去除率可能是由于 CA 与 Cd^{2+} 发生螯合作用的同时, Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 进行交换,及 Cl^- 与 Cd^{2+} 形成络合物。CA + FeCl_3 组合条件下的去除率高则可能是由于 CA 与 Cd^{2+} 发生螯合作用的同时, FeCl_3 发生水解作用形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 H^+ 使 pH 降低,使土壤中的 Cd^{2+} 被淋洗出来^[23-24]。从去除率总和来看,CA + FeCl_3 (3:1) 最高,达 89.61%,其次为 CA + FeCl_3 (2:1),为 88.34%。

表 1 不同淋洗剂组合对土壤中镉的去除率

Table 1 The removal rate of composite reagents for cadmium %

处理 Treatments	淋洗剂体积比 Volume ratio of reagent	去除率 Removal rate		
		第 1 次淋洗 First leaching	第 2 次淋洗 Second leaching	总和 Total
CA + CaCl_2	2:1	81.25	6.54	87.79
CA + CaCl_2	1:1	79.40	5.01	84.41
CA + FeCl_3	1:3	84.57	1.74	86.31
CA + FeCl_3	1:2	84.30	2.81	87.12
CA + FeCl_3	3:1	82.46	7.16	89.61
CA + FeCl_3	2:1	82.66	5.68	88.34
CA + CaCl_2 + FeCl_3	1:1:3	84.29	3.36	87.65
CA + CaCl_2 + FeCl_3	1:2:3	83.74	2.90	86.64
CA + CaCl_2 + FeCl_3	1:1:1	85.05	3.16	88.21

2.3 淋洗前后土壤中有效态镉含量 由表 2 可知,经不同淋洗剂组合淋洗后土壤中有效态镉含量降低,经 CA + FeCl_3

(1:3)淋洗后土壤中有效态镉含量仅为原土的2.59%。从有效态镉含量分析可以看出,经淋洗剂淋洗后土壤中可被植物吸收的镉含量降低。

表2 不同淋洗剂组合对有效态镉含量的影响

Table 2 The effect of composite reagents for available cadmium contents

处理 Treatments	淋洗剂体积比 Volume ratio of reagent	有效态镉含量 Available cadmium contents// $\mu\text{g/g}$
原土 The original soil		35.950
CA + CaCl ₂	2:1	1.536
CA + CaCl ₂	1:1	1.423
CA + FeCl ₃	1:3	0.930
CA + FeCl ₃	1:2	0.998
CA + FeCl ₃	3:1	1.794
CA + FeCl ₃	2:1	1.441
CA + CaCl ₂ + FeCl ₃	1:1:3	1.251
CA + CaCl ₂ + FeCl ₃	1:2:3	1.072
CA + CaCl ₂ + FeCl ₃	1:1:1	1.064

2.4 淋洗处理后的土壤镉形态 按照改进的BCR连续提取法对淋洗前后的土壤进行Cd形态提取,结果见图2。从图2可以看出,经淋洗处理后土壤中镉的各形态含量比例均发生了变化,可去除土壤中的大部分可交换态镉。未处理土壤中镉主要以可交换态和可还原态存在,2种形态和达到93.8%。经淋洗剂淋洗后,土壤中可交换态镉大部分被淋洗出来,因此可氧化态和残渣态含量所占比例增加,可交换态和可还原态含量所占比例降低,土壤中活性态镉减少,生物毒性大大降低。

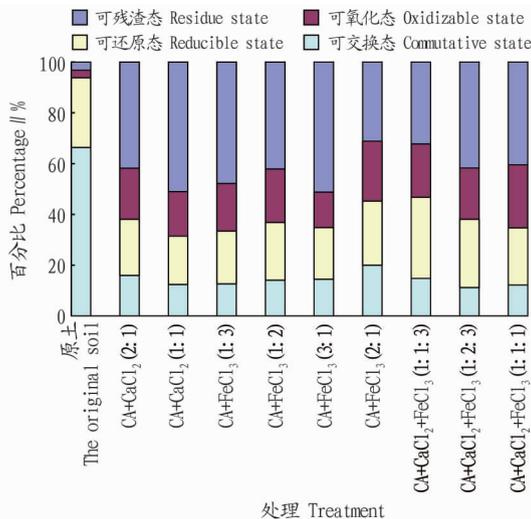


图2 淋洗前后土壤中不同镉形态含量对比

Fig. 2 The contrast of chemical speciation of cadmium before and after leaching

3 结论

从试验结果可知,CA、CaCl₂、FeCl₃单独淋洗时,去除率分别为55.20%、60.60%、75.90%,CA与CaCl₂、FeCl₃组合后,土壤中镉的去除率均高于几种试剂单独淋洗时的去除率。CA + CaCl₂第1次淋洗的去除率为81.25%,CA + FeCl₃(1:3)第1次淋洗的去除率可达到84.57%。从去除率总和来看,CA + FeCl₃(3:1)对土壤中镉的去除效果最好,去除率达89.61%。从形态上分析,原土中镉主要以可交换态和可还原态存在,2种形态之和达到93.80%。淋洗处理主要是将土壤中大部分可交换态的镉去除,从而达到修复的目的。

参考文献

- [1] 环境保护部和国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 2014.
- [2] 四川省国土资源厅. 四川省土壤污染状况调查公报[R]. 2014.
- [3] 王洪才. 重金属污染土壤淋洗修复技术和固化/稳定化修复技术研究[D]. 杭州:浙江大学,2014.
- [4] 徐良将,张明礼,杨浩. 土壤重金属污染修复方法的研究进展[J]. 安徽农业科学,2011,39(6):3419-3422.
- [5] 陶冶. 镉铬污染土壤淋洗剂筛选研究[D]. 长沙:中南大学,2013.
- [6] 高国龙,张望,周连碧,等. 重金属污染土壤化学淋洗技术进展[J]. 有色金属工程,2013,3(1):49-52.
- [7] 可欣,李培军,巩宗强,等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展[J]. 生态学杂志,2004,23(5):145-149.
- [8] 郭晓方. 化学淋洗剂在重金属污染土壤修复中的作用及环境风险[D]. 广州:华南农业大学,2012.
- [9] 屠亮,陈洪岭. 一种修复Pb-Cd污染污泥的复合淋洗剂的研究[J]. 环境科学与技术,2011,34(10):151-154.
- [10] 黄珊. 重金属污染土壤风险评价及化学淋洗研究[D]. 重庆:重庆大学,2013.
- [11] 孙涛,陆扣萍,王海龙. 不同淋洗剂和淋洗条件下重金属污染土壤淋洗修复研究进展[J]. 浙江农林大学学报,2015,32(1):140-149.
- [12] 易龙生,陶冶,刘阳,等. 重金属污染土壤修复淋洗剂研究进展[J]. 安全与环境学报,2012,12(4):42-46.
- [13] 王敏,南春波,王占华,等. 土壤pH的测定:NY/T 1377—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [14] 张万儒,杨光滢,屠星南,等. 森林土壤阳离子交换量的测定:LY/T 1243—1999[S]. 北京:中国标准出版社,1999.
- [15] 任意,辛景树,田有国,等. 土壤有机质的测定 自动定氮仪法:NY/T 1121.6—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [16] 辛景树,郑磊,马常宝,等. 土壤全氮的测定:NY/T 1121.24—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [17] 四川省质量技术监督局. 土壤碱解氮的测定:DB51/T 1875—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [18] 杜森,高祥照,李花粉,等. 土壤速效钾和缓效钾含量的测定:NY/T 889—004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [19] 辛景树,郑磊,钟杭,等. 土壤有效磷的测定:NY/T 1121.7—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [20] 中国环境监测总站. 土壤质量 铅、镉的测定:GB/T 17140—1997[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [21] 农业部环境保护科研监测所. 土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法:GB/T 23739—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [22] 张朝阳,彭平安,宋建中,等. 改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报,2012,21(11):1881-1884.
- [23] 陈春乐,王果,王瑁玮. 3种中性盐与HCl复合淋洗剂对Cd污染土壤淋洗效果研究[J]. 安全与环境学报,2014,14(5):205-210.
- [24] 李玉双,胡晓钧,宁雪英,等. 柠檬酸对重金属复合污染土壤的淋洗修复效果与机理[J]. 沈阳大学学报(自然科学版),2012,24(2):6-9.

(上接第36页)

- [8] 朱宏芬,沈岚,黄坚,等. 宁波地区兔眼蓝莓品种引种试验[J]. 浙江农业科学,2015,56(8):1206-1208.
- [9] 聂飞,文光琴,方品武. 5个兔眼蓝莓品种在黔中地区的表现及栽培评价[J]. 江苏农业科学,2012,40(8):126-127,128.
- [10] 文晓红,龙川. 赣南蓝莓引种初步试验[J]. 中国林副特产,2011(5):

78-79.

- [11] 文涛,熊庆娥,曾伟光,等. 气候因子与脐橙果实糖、酸含量的灰色关联度分析[J]. 四川农业大学学报,2001,19(3):225-227.
- [12] 龚荣高,叶光志,吕秀兰,等. 主要生态因子与脐橙果实糖酸比的灰色关联度分析[J]. 中国南方果树,2009,38(3):24-26.