

# 新型复合稳定化材料对污染土壤中砷形态变化的影响

李武楠, 马栋\*, 姚丽华, 孟飞, 俞栋 (杭州科运环境技术有限公司, 浙江杭州 310000)


**摘要** [目的]比较不同配比材料对土壤中砷的稳定化效果,获取优化配方和参数。[方法]通过4因素3水平正交试验条件比较硫酸-硝酸法浸出砷的浓度。[结果]最佳复合材料配方为硫酸亚铁:腐殖酸:凹凸棒土:石灰的比例为3:1:1:1或3:1:2:1,对As浸出率的贡献影响因素排名分别是硫酸亚铁>腐殖酸>凹凸棒土=石灰。[结论]结果可为类似污染土壤修复提供依据。

**关键词** 复合材料;稳定化;砷;土壤;浸出

中图分类号 X53 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)22-0100-02

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2021.22.023

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

## Effects of New Composite Stabilized Materials on Arsenic Speciation in Contaminated Soil

LI Wu-nan, MA Dong, YAO Li-hua et al (Hangzhou Keyun Environmental Technology Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310000)

**Abstract** [Objective] Compare the stabilization effects of different proportioning materials on arsenic in the soil, and obtain optimized formulas and parameters. [Method] The concentrations of arsenic leached by sulfuric acid-nitric acid method under the conditions of 4 factors and 3 levels orthogonal test were compared. [Result] The best composite material formula was the ratio of ferrous sulfate humic acid:attapulgitite:lime is 3:1:1:1 or 3:1:2:1, and the ranking of the contributing factors to the As leaching rate were ferrous sulfate>humic acid>attapulgitite=lime. [Conclusion] This result can provide a basis for the remediation of similar contaminated soil.

**Key words** Composite materials; Stabilization; Arsenic; Soil; Leaching

随着社会经济的高速发展、工农产业不断升级,土壤污染也成为世界范围内的重大环境问题。据《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤污染主要为无机污染,其中As占比2.7%。As在自然界中主要以As(V)和As(III)形态存在。As具有剧毒且致癌,而且在环境介质中都具有很高的迁移性,极易发生淋溶迁移,进入水体、动植物体内,进而危害人体健康<sup>[1-3]</sup>。

与其他多种土壤污染修复方法相比,化学稳定化技术具有成本低、见效快、可操作性强等特点,在重金属污染土壤修复方面应用广泛。常用于As的稳定化药剂包括铁化合物(铁单质、氯化铁、硫酸亚铁)、部分有机质及其改性衍生物(腐殖酸、生物炭)、黏土矿物类(凹凸棒、蒙脱石)等,其修复原理是通过施用稳定化药剂改变As在土壤中的赋存形态,降低As在环境中的迁移性和生物有效性,从而达到修复的目的<sup>[4-8]</sup>。梁婷等<sup>[9]</sup>使用改性生物炭处理As污染土壤,当使用量达到10%时,对土壤中有效As的稳定化效率达到95%。周海燕等<sup>[10]</sup>研究了铁锰材料对As的稳定化效果,铁锰材料在淹水条件下表现出较好的稳定效果。

与单一的修复材料相比,复合材料在处理复杂重金属污染土壤上具有较大的优势,且具有更好的稳定性、持久性。该文通过比较不同配比材料对土壤中的砷的稳定化效果,以正交试验获取优化配方和参数,指导后续类似污染土壤的修复。

## 1 材料与与方法

**1.1 试验材料** 硫酸亚铁:FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,含量>99.1%,购自杭州本地经销商中地净土;腐殖酸:腐殖酸钾,腐殖酸(干基计)≥55%,来自中国矿业大学(北京)实验室;凹凸棒土:SiO<sub>2</sub>含量>55%,购自河北盛益矿业;生石灰,CaO含量>95%,购自

杭州本地经销商中地净土。供试土壤来源为浙江某退役工业场地,基本理化性质:pH 9.2,颜色为黄棕色为主,土壤质地为粉砂土壤,有机质含量为4.5%,As、Fe、有效砷、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>含量分别为361,3 000,46.2,220,4 200 mg/kg。

**1.2 试验方法** 在前期研究的基础上,对筛选出的4种材料组合进行不同用量的正交试验,筛选出较好的材料组合。正交试验设置为4因素3水平试验,如表1所示。

表1 正交试验水平设置

Table 1 Level setting table of orthogonal experiment

水平 Level	因素 Factor			
	硫酸亚铁(A) Ferrous sulfate//g	腐殖酸(B) Humic acid//g	凹凸棒土(C) Attapulgitite g	石灰(D) Lime g
1	10	10	10	10
2	20	20	20	20
3	30	30	30	30

修复材料为表1中的不同组合9种材料,污染土取自某退役钢铁厂重金属污染土土堆,自然风干后去除大块砾石过5 mm筛孔并搅拌均匀。称取5 kg污染土置于试验桶中,随后按照2%添加量添加一定的材料,将材料和土壤搅拌均匀。同时设置空白对照CK,搅拌均匀后密封保存,在反应第7天取样。样品冻干,冻干后过筛,研磨至100目。

浸提方法:称取100 g样品,置于2 L提取瓶中,根据样品的含水率,按液固比为10:1(L/kg)计算出所需浸提剂的体积,加入pH(3.20±0.05)的浓硫酸和浓硝酸混合液(质量比为2:1)稀释后的浸提剂,盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置上,调节转速为30 r/min,于25℃下振荡20 h。过0.5 mm滤膜,用稀硝酸淋洗过滤器和滤膜,弃掉淋洗液,过滤并收集浸出液,于4℃下保存,ICP-MS检测<sup>[11]</sup>。

土壤总砷测定:土壤总砷采用HJ803—2016方法进行检测。0.1 g土壤风干后研磨,加6 mL王水,采用微波消解,消

作者简介 李武楠(1988—),男,湖北天门人,博士,研究方向:土壤修复。\*通信作者,博士,从事环境修复研究。

收稿日期 2021-03-31;修回日期 2021-05-06

解结束后冷却至室温,然后过滤收集滤液至 50 mL 容量瓶中,并用少量硝酸溶液清洗盖子内壁、罐体内壁和滤渣至少 3 次,洗液一并过滤收集,用水稀释至刻度,摇匀放置,采用电感耦合等离子体质谱法测定上清液<sup>[12]</sup>。

长效性试验:在正交试验的基础上,称取 5 kg 污染土置于试验桶中,随后按照 2% 添加量添加优化配方的复配材料,将材料和土壤搅拌均匀。搅拌均匀后,在反应第 7、14、28、60、90、120 天取样。样品冻干后过筛,研磨至 100 目,采用 HJ/T 299—2007 测定有效砷的浓度。

**1.3 数据处理** 试验数据采用 Excel 2017 处理,采用 origin8.6 绘制图形。

## 2 结果与分析

**2.1 不同药剂配比下砷浸出的结果** 由表 2 可知,最佳配比为 A3B1C1D1 或 A3B1C2D1,硫酸亚铁:腐殖酸:凹凸棒土:石灰的比例为 3:1:1:1 或 3:1:2:1,考虑到成本,最适比例为 3:1:1:1。根据表 2 中极差的大小可知,对 As 浸出率的贡献影响因素排名分别是硫酸亚铁>腐殖酸>凹凸棒土=石灰。

表 2 不同比例用量药剂条件下正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment under the condition of different proportion and dosage of medicament

试验号 Group	A	B	C	D	As 浸出率 Leaching rate of As // %
1	10	10	10	10	0.13
2	10	20	20	20	0.19
3	10	30	30	30	0.26
4	20	10	20	30	0.09
5	20	20	30	10	0.12
6	20	30	10	20	0.14
7	30	10	30	20	0.10
8	30	20	10	30	0.11
9	30	30	20	10	0.10
$k_1$	0.19	0.11	0.13	0.12	
$k_2$	0.12	0.14	0.13	0.14	
$k_3$	0.10	0.17	0.16	0.15	
R	0.09	0.06	0.03	0.03	

由图 1 可知,试验组别 4、5、6、7、8、9 As 浸出浓度满足地下水 IV 类标准,硫酸硝酸法浸出稳定化后土壤是模拟酸雨条件下修复后土壤淋出液中目标污染物的浓度,因此在这些组别中稳定化后的土壤是符合长期管控的条件,能达到修复目的。

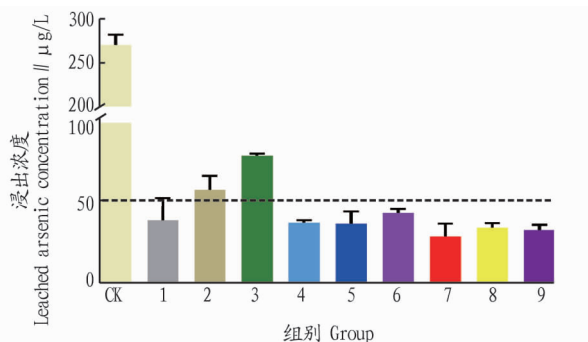


图 1 不同组别 As 浸出浓度

Fig.1 Leaching concentration of As in different groups

**2.2 长期稳定化效果** 采用最佳配比硫酸亚铁:腐殖酸:凹凸

棒土:石灰的比例为 3:1:1:1 进行混合后,在反应 7~120 d 内进行 6 次取样,其浸出砷的浓度均低于 50 μg/L,如图 2 所示,随着稳定化时间的增大,稳定化效率仍保持比较稳定的状态。

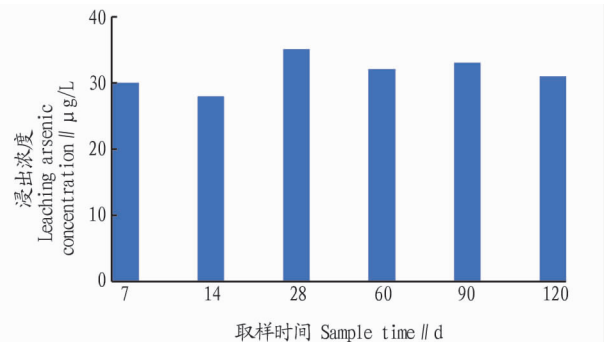


图 2 稳定化后土壤不同时间段砷浸出浓度

Fig.2 Leaching concentration of arsenic in stabilized soil at different time periods

**2.3 性价比分析** 2020 年 4 月 30 日,根据爱采购和阿里巴巴网报价,不同原料的价格为:硫酸亚铁、腐殖酸钾、凹凸棒土、石灰分别为 280、4 000、600、500 元/t。

按最佳比例,硫酸亚铁:腐殖酸钾:凹凸棒土:石灰 = 3:1:1:1,该配方稳定化材料的价格为 980 元/t,按使用比例 2% 计算,处理砷污染土壤稳定化药剂费用为 20 元/t。

## 3 结论与讨论

### 3.1 结论

(1) 在前期研究的基础上,对得到的潜力材料组合硫酸亚铁+腐殖酸+凹凸棒土+石灰进行配比优化,得到用于砷污染土壤修复的复合材料。最佳配比硫酸亚铁:腐殖酸:凹凸棒土:石灰的比例为 3:1:1:1 或 3:1:2:1。

(2) 按最佳比例,硫酸亚铁:腐殖酸钾:凹凸棒土:石灰 = 3:1:1:1,该配方稳定化材料的价格为 980 元/t,按使用比例 2% 计算,处理砷污染土壤稳定化药剂费用为 20 元/t。

**3.2 讨论** 硫酸亚铁施入土壤之后,在好氧条件下会形成铁氧化合物,砷离子与铁氧化合物中的 OH- 形成 Fe-As, Fe(OH)<sub>3</sub> 对砷的吸附能力在一定程度上影响浸出浓度。土壤外源加入生石灰后,会与土壤中的砷形成砷酸钙,从而降低土壤中的 As 的生物有效性,Pantsar-Kallio 等<sup>[13]</sup> 研究表明,在高 pH(>13) 的情况下砷的浸出率最高。卢聪等<sup>[14]</sup> 以硫酸亚铁和生石灰为稳定化药剂,比较了稳定化前后土壤中重金属的赋存形态,发现外源铁添加比例与土壤砷含量的比例达到 6:1~8:1 时,生石灰投加量为 0.5%~1.0%,土壤中有有效态砷的稳定化效率超过 85%。在稳定化处理的实际工程应用中,适当加入稳定化药剂保持处理后的土壤呈中性偏碱性,再经过酸雨淋溶后土壤环境呈中性或弱酸性,达到较好的稳定化效果。该研究中添加复合材料后土壤最高砷稳定化效率超过 90%,实用效果具备工程应用的前景。

腐殖酸含有大量的极性基团,对金属离子有较强的吸附效果,在中性条件下对砷的吸附效果最大。凹凸棒土具有独特的微观形貌和晶体机构,具有发达的内孔道和较大的外表

(下转第 109 页)

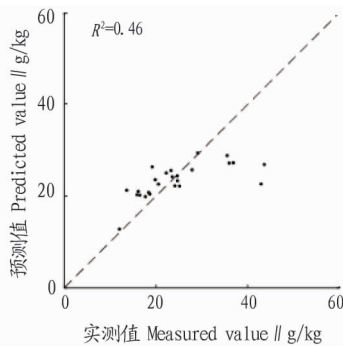


图4 利用重建光谱进行估算的预测值与实测值散点图

Fig.4 Scatter plot of predicted and measured values estimated using reconstructed spectrum

型建模集的  $R^2=0.36$ 、 $RMSE=6.93$ 、 $F=12.09$ 。基于重建光谱的 SOM 估算模型建模集的  $R^2=0.48$ 、 $RMSE=5.42$ 、 $F=21.33$ 。基于重建光谱的 SOM 估算模型建模集的  $R^2$ 、 $RMSE$  和  $F$  值均优于直接基于影像原始光谱估算。

利用验证集的 25 个数据对 2 个估算模型进行检验(图 1、图 4),可以看出基于影像原始光谱的 SOM 估算模型的预测值和实测值拟合度较低( $R^2=0.37$ ),基于重建光谱的 SOM 估算模型的预测值和实测值拟合度相对更好( $R^2=0.46$ )。

### 3 结论与讨论

基于 Landsat 8 OLI 遥感影像数据,以巢湖流域为研究区,通过线性混合像元分解法从混合像元光谱中消除植被端影响,重建土壤光谱,构建了 SOM 遥感估算模型,并与直接利用影像光谱构建的 SOM 估算模型进行比较,发现基于重建光谱构建的估算模型的  $R^2$ 、 $RMSE$  和  $F$  值均优于基于遥感影像直接估算。利用验证集数据进行实测值与预测值的拟合度比较,也是基于重建光谱构建的估算模型较好。结果表

(上接第 101 页)

面积,其电荷表面活性使凹凸棒土具有优良的吸附性能。在该研究中,长期稳定化效果研究表明凹凸棒土和腐殖酸的加入使稳定化后的土壤中砷的形态结构更稳定,这与张彩凤等<sup>[15]</sup>和潘红<sup>[16]</sup>的研究一致。

该研究通过 4 种不同材料的正交试验,获取了适用于供试土壤的最佳试验配比为硫酸亚铁:腐殖酸:凹凸棒土:石灰的比例为 3:1:1:1,在该用量条件下,稳定化后的土壤 As 浸出浓度满足地下水 IV 类标准,稳定化后的土壤符合长期管控要求。

### 参考文献

- [1] 赵述华,张太平,陈志良,等.稳定化处理砷污染土壤对 3 种修复植物的生态效应[J].中国环境科学,2019,39(9):3925-3932.
- [2] 徐文义,谢爱军,李敏,等.pH 和磷的交互作用对稳定化土壤砷释放的影响[J].土壤,2019,51(1):113-120.
- [3] 王漫莉.砷污染土壤稳定化修复后生物有效性和长期稳定性评估[D].上海:华东理工大学,2019.
- [4] 于冰冰,颜相华,王兴润,等.不同稳定化材料对废渣中 As 的固定效果[J].中国环境科学,2019,39(9):3887-3896.
- [5] 卜庆国,李朝晖,张姣,等.不同修复措施对砷污染土壤处理效果及土壤

明运用线性混合像元分解法构建基于重建光谱的 SOM 估算模型可有效抑制植被干扰,SOM 遥感估算精度得到提高。

该研究基于线性模型进行解混,实际情况中还包含着许多非线性情况,难免会产生一定误差。在往后的研究中多采用其他的混合像元分解模型对误差进行修正,考虑加入高光谱遥感数据的运用,提高土壤有机质遥感估算的精度。

### 参考文献

- [1] 齐雁冰,王茵茵,陈洋,等.基于遥感与随机森林算法的陕西省土壤有机质空间预测[J].自然资源学报,2017,32(6):1074-1086.
- [2] 王琪,吴成永,陈克龙,等.基于多光谱遥感图像的青海湖流域土壤有机质估算初探[J].土壤,2019,51(1):160-167.
- [3] 于雷,洪永胜,耿雷,等.基于偏最小二乘回归的土壤有机质含量高光谱估算[J].农业工程学报,2015,31(14):103-109.
- [4] 吴成永,曹广超,陈克龙,等.一种青海湖流域消除植被光谱对土壤光谱影响的土壤有机质含量遥感估算方法[J].生态科学,2018,37(5):60-71.
- [5] 吴开亚.巢湖流域农业循环经济发展的综合评价[J].中国人口·资源与环境,2008,18(1):94-98.
- [6] LI F,LIANG H D,MI X N, et al. A multi-subregions decision tree land cover classification approach using Landsat8 image[J].Infrared and laser engineering,2015,44(7):2224-2230.
- [7] 徐涵秋.新型 Landsat8 卫星影像的反射率和地表温度反演[J].地球物理学报,2015,58(3):741-747.
- [8] 胡潭宽,张锦水,贾斌,等.不同分辨率遥感图像混合像元线性分解方法研究[J].地理与地理信息科学,2008,24(3):20-23,40.
- [9] 黄艳妮,查良松,陈健.基于线性光谱混合模型的混合像元分解研究:以合肥市为例[J].安徽师范大学学报(自然科学版),2012,35(3):258-263.
- [10] 马驰.基于 Landsat8 吉林中北部地区土壤有机质定量反演研究[J].干旱区资源与环境,2017,31(2):167-172.
- [11] 潘竟虎,李天宇.基于光谱混合分析和反照率-植被盖度特征空间的土地荒漠化遥感评价[J].自然资源学报,2010,25(11):1960-1969.
- [12] 赵锐.混合像元线性分解的精度估算[J].测绘与空间地理信息,2010,33(6):187-189,196.
- [13] SMALL C.The Landsat ETM+ spectral mixing space[J].Remote sensing of environment,2004,93(1/2):1-17.
- [14] 陈思明,邹双全,毛艳玲,等.土壤光谱重建的湿地土壤有机质含量多光谱反演[J].光谱学与光谱分析,2018,38(3):912-917.
- [15] 张彩凤,李丽荣,张树青,等.腐殖酸对砷的吸附作用研究[J].燃料化学学报,2010,35(6):733-738.
- [16] 潘红.铁载凹凸棒土对砷的吸附行为与机制研究[D].武汉:华中科技大学,2018.
- [17] 邵金秋,温其谦,阎秀兰,等.天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制[J].环境科学,2019,40(9):4072-4080.
- [18] 林龙勇,阎秀兰,杨砾.铁铈氧化物对土壤 As(V) 和 P 的稳定化效果[J].环境科学,2019,40(8):3785-3791.
- [19] 高璇.工业废渣固化/稳定化重金属污染土壤研究[D].武汉:武汉轻工大学,2019.
- [20] 梁婷,李蓬芳,朱昌雄,等.铈锰改性生物炭对土壤 As 的固定效应[J].环境科学,2019,40(11):5114-5123.
- [21] 周海燕,邓一荣,林龙勇,等.铁锰氧化物在不同水分条件下对土壤 As 的稳定化作用[J].环境科学,2019,40(8):3792-3798.
- [22] 王丰,李润东,李彦龙,等.污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价[J].环境科学,2018,39(1):292-299.
- [23] 程小会,邓敬颂.ICP-MS 法测定土壤中 12 种金属元素时的样品前处理方法[J].化学分析计量,2019,28(4):115-118.
- [24] PANTSAR-KALLIO M, MANNINEN P K G. Simultaneous determination of toxic arsenic and chromium species in water samples by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Journal of chromatography A,1997,779(1/2):139-146.
- [25] 卢聪,李青青,罗启仕,等.场地土壤中有价态砷的稳定化处理及机理研究[J].中国环境科学,2013,33(2):298-304.