第 41 卷第 7 期
2021 年 7 月

环 境 科 学 学 报
Acta Scientiae Circumstantiae

Vol.41,No.7
Jul., 2021

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2020.0486
杨帅,李远,涂晨,等.2021.柠檬酸对污染棕壤中镉的去除优化及结合形态影响[J].环境科学学报,41(7):2868-2876
Yang S, Li Y, Tu C, *et al*. 2021.Optimization of cadmium removal from and speciation in contaminated brown soil using citric acid [J].Acta Scientiae Circumstantiae,41(7):2868-2876

柠檬酸对污染棕壤中镉的去除优化及结合形态影响

杨帅[1,2],李远[1,2],涂晨[1,2],司绍诚[1,2],朱侠[1],贠豪[1,2],李连祯[1,2],骆永明[1,2,3,*]

1. 中国科学院烟台海岸带研究所,中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室,山东省海岸带环境过程重点实验室,烟台 264003
2. 中国科学院大学,北京 100049
3. 中国科学院南京土壤研究所,中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室,南京 210008

摘要: 针对农田土壤重金属污染,研究了有机酸对土壤中镉的去除条件优化及结合形态的影响,旨在发展一种环境友好、可原位且永久去除土壤中镉(Cd)的淋溶暗排联合净化方法.采用环境友好型淋溶剂柠檬酸,通过批试验确定淋溶最佳参数(柠檬酸浓度、固液比、淋溶次数、淋溶时间和淋溶方式).同时,将自行设计的淋溶瓶和淋溶暗排箱用于批试验最优化参数验证和原位土壤中 Cd 清除模拟,用 CaO 絮凝法除去收集暗排废液中的 Cd,并通过 BCR 连续提取法评估土壤中 Cd 的迁移性和有效性.结果表明,通过柠檬酸的连续分批浸提,使用 0.30 mol·L^{-1} 柠檬酸以 1 g∶1.5 mL的固液比连续 3 次、6 h 振荡浸提对土壤中总 Cd 的淋溶去除率可达 81.3%.通过淋溶暗排箱试验,经柠檬酸-水梯度淋溶可有效去除 78.0%的 Cd,暗排液经 CaO 絮凝可去除 95.6%的 Cd;柠檬酸对弱酸提取态、可还原态、可氧化态及残渣态 Cd 的淋溶去除率分别为 83.0%、70.3%、43.9%和 25.0%.研究表明,采用淋溶暗排和 CaO 絮凝的联合方法可快速去除污染农田土壤中的 Cd 并避免暗排液二次污染.后续研究需进一步扩大试验规模并开展野外验证试验.

关键词: 棕壤;柠檬酸;土壤修复;淋溶;镉

文章编号: 0253-2468(2021)07-2868-09　　**中图分类号:** X53, X131.3　　**文献标识码:** A

Optimization of cadmium removal from and speciation in contaminated brown soil using citric acid

YANG Shuai[1,2], LI Yuan[1,2], TU Chen[1,2], SI Shaocheng[1,2], ZHU Xia[1], YUN Hao[1,2], LI Lianzhen[1,2], LUO Yongming[1,2,3,*]

1. Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049
3. CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008

Abstract: This study aims to investigate the effect of citric acid on cadmium leaching and chemical forms in soil and to develop a combined dissolution-leaching-drainage system for the in-situ removal of cadmium (Cd) from agricultural soil.The optimal leaching parameters (citric acid concentration, solid-liquid ratio, leaching time, reaction time and leaching method) using citric acid as an environmentally friendly leaching agent was determined using batch experiments.We developed a leaching bottle and integrated leaching and drainage box to simulate the in-situ removal of Cd from soil and to verify the optimal parameters from batch experiments.The Cd in the collected leachate was removed by flocculation with CaO.The mobility and availability of Cd in soil were assessed by the BCR sequential extraction method.The results show that the removal rate of Cd reached 81.3% under optimal parameters (0.3 mol·L^{-1} citric acid, 1∶1.5 solid-liquid ratio, 6.0 h contact time and 3 times continuous shaking).The citric acid-water sequential leaching effectively removed 78.0% of Cd through the integrated leaching-drainage box and 95.6% of Cd in the leachate was removed by CaO flocculation.The removal percentages of Cd in the acid-extractable, reducible, oxidizable and residual fractions were 83.0%, 70.3%, 44.0% and 25.0%, respectively.The results show that the combination of leaching, drainage and flocculation can effectively remove Cd from contaminated soil and prevent leachate pollution.Further research is required to further explore the methodology under field conditions.

Keywords: brown soil; citric acid; soil remediation; leaching; cadmium

收稿日期: 2020-09-17　　**修回日期:** 2020-11-10　　**录用日期:** 2020-11-10
基金项目: 国家自然科学基金重大项目(No.41991330);国家重点研发计划项目(No.2016YFE0106400)
作者简介: 杨帅(1993—),男,E-mail: syang@yic.ac.cn; * 责任作者,E-mail: ymluo@issas.ac.cn

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1　引言(Introduction)

土壤重金属污染已成为世界范围内最普遍、最严重的环境问题之一,对人类健康和生态安全构成重大威胁(陈梦舫,2014; Rui *et al.*,2019; Wang *et al.*,2019).根据 2014 年国家发布的《中国土壤污染调查报告》显示,中国土壤污染总超标率为 16.1%,污染类型以无机污染为主,其中又以重金属镉污染最为严重,超标率超过 7%.农田土壤 Cd 污染具有低浓度、长期性和累积性等特点(骆永明等,2018; Yang *et al.*,2019),其在土壤中过度积累会影响农作物的产量和质量安全(骆永明等,2020),而进入食物链的重金属会给人体健康带来巨大风险(李春芳等,2020).因此,迫切需要对受镉污染的农田土壤进行修复,以提高农产品质量安全.

重金属污染土壤目前主要有两种修复策略: 一种是固化稳定化土壤中的重金属污染物,降低其生物活性,从而降低其在土壤中的生物有效性和迁移率(Navarro *et al.*,2019); 另一种是通过综合的物理、化学和生物方法分离去除土壤中的重金属污染物(Rui *et al.*,2019).目前针对农田土壤重金属污染的原位修复主要以固化稳定化和植物提取法为主,但固化稳定化法重金属去除不彻底,存在二次活化风险,植物提取法存在重金属去除效率低和修复周期长等问题.土壤清洗技术因其适用的污染物种类广泛、处理效果稳定、成本低、效率高且可永久去除重金属等优点,在农田重金属污染土壤修复上具有巨大的应用潜力(Dermon *et al.*,2019).土壤清洗的关键在于清洗剂的选择,目前常用的清洗剂主要包括无机酸、盐、表面活性剂及螯合剂.无机酸、中性盐及人工螯合剂在土壤清洗中虽对土壤重金属具有较好的去除能力,但会破坏土壤结构,且对种子萌发和幼苗生长具有抑制作用,以及由于难降解而存在地下水污染风险(Jinwoo *et al.*,2015).而天然有机酸不仅对土壤中重金属有一定的去除能力,且生物降解性好,不会引起二次污染,作为一类具有良好应用前景的环境友好型清洗剂而受到广泛关注.其中,柠檬酸(Citric acid,CA)以经济易得、处理效果较好且对土壤影响较小等优点受到广泛关注(尹雪等,2014; 吴烈善等,2016).柠檬酸虽然是一种酸度较强的有机酸,可使土壤过氧化氢酶、脲酶和转化酶活性在短时间内被抑制,但酶活性会随柠檬酸的降解而得到恢复,土壤微生物量在修复后土壤中逐渐增加(Wang *et al.*,2019).另外,柠檬酸对重金属的去除效果虽然与其酸性有关,但更大程度上取决于酸根的络合能力,淋洗过程可在温和酸性(pH = 4.5~6.5)条件下进行(陈娇君,2011).研究表明,柠檬酸对土壤中部分阳离子(Ca、Mg、Al、Mn、Zn、N 和 K 等)的溶出明显低于化学淋洗剂(如 EDTA、$FeCl_3$ 等)(Jean-Soro *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2018).同时,柠檬酸对作物根系的负作用较小,可通过解离出质子、羧基配位交换作用、还原作用等溶解和转化一些难溶性矿物,释放养分元素、增加养分有效性(Fe 和 P),有助于处理土壤利用和作物生长(张根柱,2011).目前相关研究多采用价格较高的分析纯柠檬酸开展室内振荡浸提参数优化试验(Lestan *et al.*,2008; 李晓波等,2019; Feng *et al.*,2020),其野外应用成本较高,而关于低纯度下柠檬酸对土壤重金属淋溶效果的研究还鲜有报道.同时,目前大多数土壤清洗试验是在实验室搅拌或振荡洗涤试验(Jean-Soro *et al.*,2012; 李晓波等,2019; Feng *et al.*,2020)后采用静置倾倒上层上清液的方式排出反应废液,少数会在实验室采用小型土柱或盆栽浸提试验(吴龙华等,2002; 梁金利等,2012; 曹明超,2019).这些试验所用土壤量小、反应废液量少且缺少简便有效的废液排出和处理方法,与野外实地的土壤清洗修复效果及可应用性可能存在较大差异.因此,有必要针对性地开展低成本、环境友好型柠檬酸淋溶和简便淋溶废液排出及净化相关研究.

基于此,本文采用环境友好型淋溶剂柠檬酸,通过批试验确定淋溶最佳参数,并通过 BCR 连续萃取法评估土壤中 Cd 的迁移性和有效性.同时,采用自行设计的淋溶瓶和淋溶暗排箱对室内批试验最优化参数进行验证,并用 CaO 絮凝法除去暗排废液中的 Cd.以期为后续原位重金属污染农田土壤淋溶暗排修复技术提供理论依据和技术支持.

2　材料与方法(Materials and methods)

2.1　主要试剂和材料

试验所用柠檬酸(食品级)购自山东丰泰生物科技有限公司.供试土壤采自烟台市后富村农用地表层土(37°15′48″N,121°16′30″E),土壤类型为棕壤,成土母质为残积-坡积物,质地为砂质壤土.供试土壤风干后过 2 mm 尼龙筛,参考 GB 15618—2018《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》土壤重金属在 5.5<pH≤6.5 环境下 Cd 的风险管控值

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(2.0 mg·kg^{-1}),加入 $CdCl_2$ 溶液充分混匀,配制 Cd 污染土壤,在 25 ℃室内条件下老化 2 个月并风干备用,Cd 污染棕壤主要理化性质见表 1.

表 1 Cd 污染棕壤主要理化性质

Table 1 Main physical and chemical properties of simulated Cd contaminated brown soil

土壤	土壤容重/(g·cm^{-3})	有机质/(g·kg^{-1})	pH	土壤粒径组成			总 Cd 含量/(mg·kg^{-1})	HNO_3 可提取态 Cd 含量/(mg·kg^{-1})
				黏粒	粉粒	砂粒		
农用地土壤	2.14~2.27	26.21	5.66	4.93%	28.88%	66.19%	0.47	0.22
模拟污染土壤							2.30	1.97

2.2 试验设计与方法

2.2.1 柠檬酸淋溶参数设计 称取 5.00 g 模拟 Cd 污染土壤于 50 mL 离心管中,采用 25 ℃恒温静置和 180 r·min^{-1}恒温振荡淋溶条件,调整淋溶浓度、固液比、pH 值(0.1 mol·L^{-1} HCl 和 1 mol·L^{-1} KOH 调节)、时间和次数,分析柠檬酸淋溶最佳条件.具体调整参数如表 2 所示.以去离子水作为淋溶剂对照,每个处理设置 3 次重复.淋溶后以 4000 r·min^{-1}离心 10 min,过滤后测定上清液中 Cd 含量.

表 2 柠檬酸淋溶批试验参数

Table 2 Batch experimental parameters of citric acid solubilization

优化试验	固液比/(g·mL^{-1})	柠檬酸浓度/(mol·L^{-1})	柠檬酸用量/mL	柠檬酸 pH 值	淋溶时间/h	淋溶次数
淋溶浓度	1:1.5	0.05、0.10、0.30、0.60	7.5	3.0	24(静置)、6(振荡)	1
淋溶固液比	1:1、1:1.5、1:2、1:3	0.30	5、7.5、10、15	3.0	24(静置)、6(振荡)	1
淋溶时间	1:1.5	0.30	7.5	3.0	1、6、12、24	1
淋溶 pH 值	1:1.5	0.30	7.5	2.0、3.0、4.0、5.0、6.0	24(静置)、6(振荡)	1
淋溶次数	1:1.5	0.30	7.5	3.0	24(静置)、6(振荡)	3

2.2.2 柠檬酸淋溶瓶参数验证及优化 采用自制 PVC 淋溶瓶(内径 6 cm,高 10 cm)验证最优参数下柠檬酸对土壤中 Cd 的淋溶去除效果.淋溶瓶试验装置如图 1 所示.用 60 目尼龙布将一张滤纸固定在淋溶瓶底部,上覆一层厚 1 cm、4%硝酸浸洗过的石英砂,垫覆一张滤纸,均匀加入 100 g 人工污染土后再垫覆一张滤纸.淋溶瓶底部设置液体出流控制塞,下端用 4%硝酸浸洗过的 PVC 烧杯收集淋溶液.淋溶瓶土柱上部覆滤纸可使淋溶液均匀下渗并消除液滴对土柱中表层土壤的冲击,土柱下部垫层可防止土壤外漏并过滤淋溶废液.装填土柱时分多次装入并压实,保证土壤在土柱中均匀分布,防止出现侧渗外流.按照 2.2.1 节所得最优参数加入 150 mL 柠檬酸,搅拌土浆 1 h,分别静置 5 h 和 23 h 后,淋溶废液通过上方倾倒(上排)和下方自然滤渗(下排)两种方式排出,取 15 mL 暗排液于 50 mL 离心管中以 4000 r·min^{-1}离心 10 min,测试上清液 Cd 含量,每个处理重复 2 次.

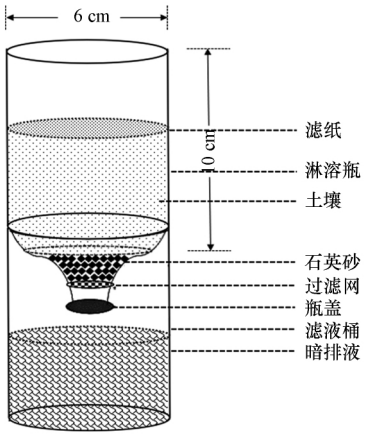

图 1 淋溶瓶试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the solubilization bottle

2.2.3 柠檬酸淋溶暗排装置及试验设计 采用 PVC 淋溶暗排箱(长×宽×高=55 cm×40 cm×40 cm)模拟现场土壤清洗试验条件,具体装置如图 2 所示.淋溶暗排箱内设置暗沟(长×宽×高=55 cm×5 cm×10 cm),暗沟内填充直径约 1.25 cm 的碎砾石,以增强柠檬酸流动性,使其通过重力作用由土壤小孔隙向碎砾石大孔隙扩散并均匀排出达到暗排目的.称取干重为 30 kg 的污染棕壤分层填充于淋溶暗排箱中以模拟野外实际土壤状况,填充后土壤容重为

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.15~2.21 g·cm^{-3}.将 45.00 kg 经 2.2.1 节和 2.2.2 节试验优化参数后的柠檬酸经蠕动泵匀速提升,由穿孔管布水,从顶部经喷头均匀进入淋溶暗排箱中.待柠檬酸完全进入淋溶暗排反应箱后,利用电动搅拌器以 360 r·min^{-1}匀速搅拌 1 h 后静置 5 h,打开暗排液出口阀门(用 60 目尼龙布垫加一张滤纸以减少土壤滤出损失)收集全部暗排液.待暗排液全部收集后,在淋溶暗排箱中利用蠕动泵匀速加入 30 kg 自来水,静置 6 h 后打开暗排液出口阀门收集全部水洗暗排液.分别取柠檬酸暗排和柠檬酸-水暗排液以 4000 r·min^{-1}离心 10 min,两种暗排液各取 3 个重复样,用 ICP-MS 测定暗排液中 Cd 含量.淋溶暗排试验设置 2 个重复.

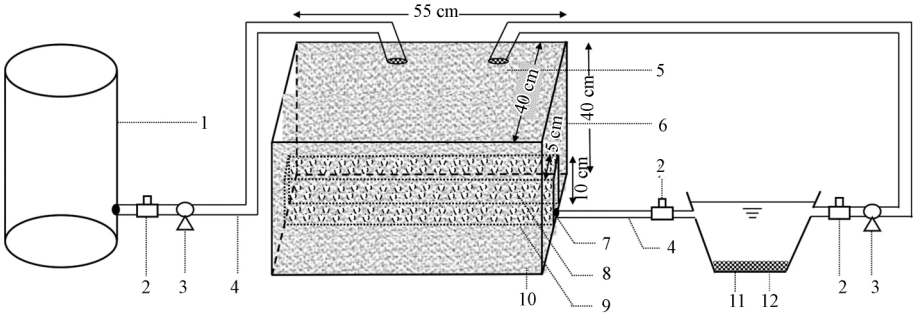

图 2　淋溶暗排箱试验装置示意图(1.淋溶液储存箱,2.水阀,3.蠕动泵,4.塑料管,5.喷头,6.淋溶暗排箱,7.滤网,8.碎砾石,9.暗沟,10.污染土壤,11.废液收集桶,12.废液处理材料)

Fig.2　Schematic diagram of the solubilization and drainage integrated box

淋溶暗排完成后,采用 CaO 絮凝法处理暗排液,分别加入 0.00、0.25、0.50、1.00、0.10、1.50、2.50、3.50、4.00 和 5.00 g CaO 到 50 mL 排出的废液中,搅拌 10 min,测定其 pH 值,静置过滤后用 ICP-MS 测定上清液中 Cd 含量,每个处理重复 3 次.

2.2.4　柠檬酸淋溶前后土壤 Cd 形态变化特征　通过以上批试验,取淋溶前和振荡淋溶 1、2 和 3 次后的风干过 100 目筛土壤样品,采用 BCR 连续提取法(Yoo *et al.*,2017)分析柠檬酸淋溶过程中土壤 Cd 的弱酸提取态、可还原态、可氧化态及残渣态比例变化,每个处理重复 3 次.

2.3　分析测试方法

土样 pH 值以 2.5∶1 水土比采用 pH 计(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)测定;土样有机质采用重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)外加热法测定;土壤重金属元素全量采用 $HF+HNO_3+HClO_4$ 消解,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国珀金埃尔默有限公司)测定溶液中重金属元素含量.

2.4　数据处理与分析

采用 SPSS 19.0 软件对试验数据进行描述性统计及单因素方差分析,采用 OriginPro 9.0 软件制图.

3　结果与讨论(Results and discussion)

3.1　不同淋溶条件对柠檬酸去除 Cd 的影响

不同淋溶条件对污染土壤中 Cd 的淋溶效果如图 3 所示.当柠檬酸浓度由 0 mol·L^{-1}(去离子水)增加到 0.3 mol·L^{-1}时,静置和振荡对 Cd 的淋溶去除率均显著提高($p<0.05$),分别由 0.7%和 0.8%增加到 34.4%和 53.3%(图 3a).这是由于柠檬酸对土壤中重金属有较好的络合能力,且—COOH 基团能与重金属离子发生络合反应,形成较稳定的环状结构,随着柠檬酸浓度的增加,土壤中重金属解吸程度增加,促进络合反应发生(吴烈善等,2016);当柠檬酸浓度增加到 0.6 mol·L^{-1},静置和振荡下 Cd 的淋溶去除率增幅明显降低($p<0.05$),对 Cd 的络合能力逐渐趋于饱和(Udovic *et al.*,2017).由于振荡能够使土样和淋溶液得以更充分接触反应(孙涛等,2016),因而振荡淋溶去除率较静置淋溶去除率高 6.4%~25.0%.

柠檬酸对 Cd 的淋溶去除率随固液比的减小而显著增加($p<0.05$)(图 3b),其中,柠檬酸对 Cd 的淋溶去除率较去离子水高 30.9%~57.3%.这是因为柠檬酸体积的增加可提供更多与重金属离子螯合反应的官能团,通过改变淋溶剂反应官能团数量增加对污染土壤中重金属的淋溶(孟蝶等,2014)去除效率;并且由于柠檬酸体积的增加,其提供了更多的 H^+,不仅有利于酸溶态重金属的解吸溶出,而且还会以竞争吸附的形式同重金属争夺土壤上的吸附点位,从而增强重金属的解吸释放能力(Gao

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

et al.,2018;姚瑶等,2018).柠檬酸在振荡和静置方式下均在固液比为 1∶2 时对 Cd 的淋溶去除率最大,分别为 58.2%和 35.2%,但相对于固液比为 1∶1.5 时 Cd 的淋溶去除率仅分别增加 7.51%和 1.96%.

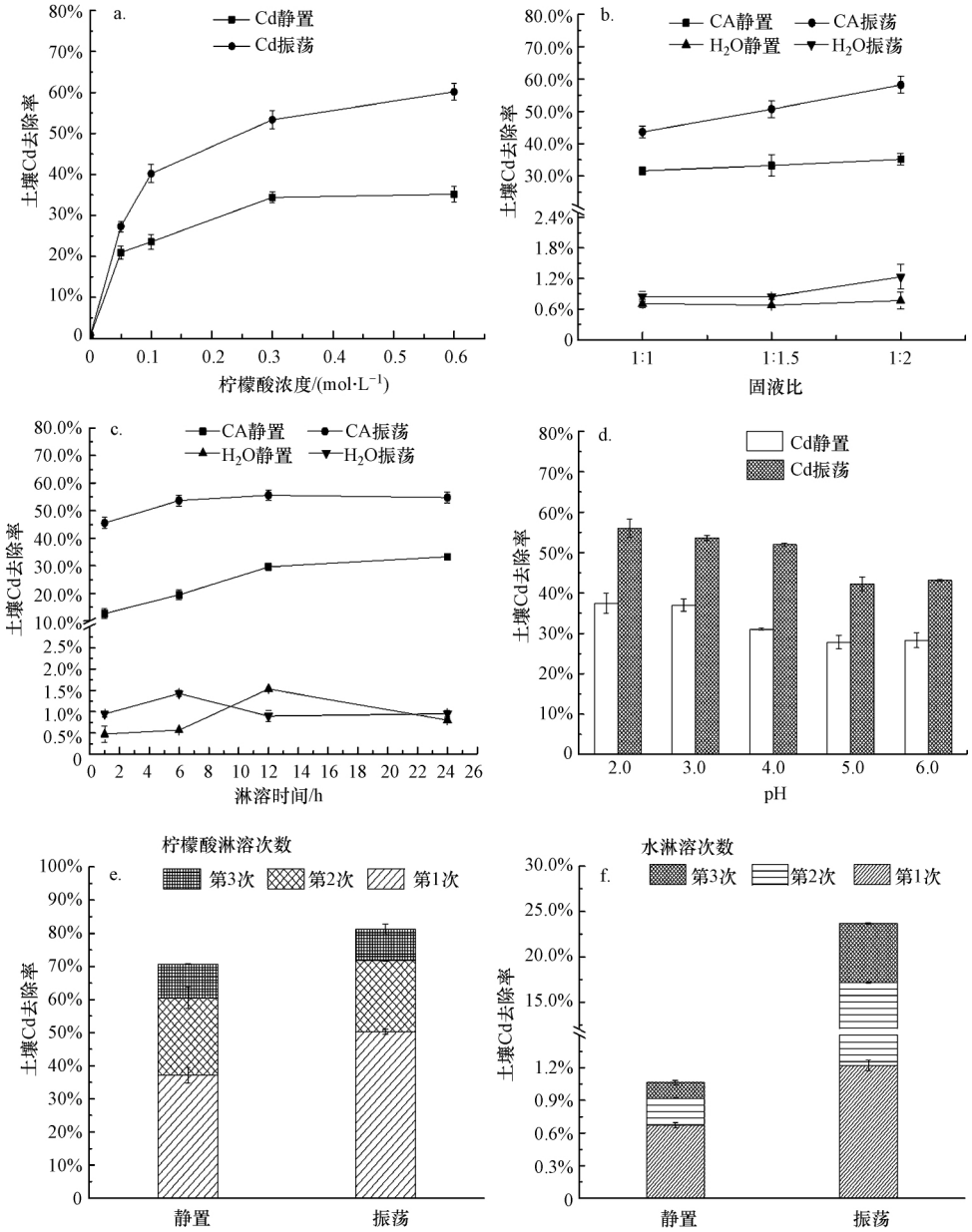

图 3 柠檬酸不同淋溶条件对土壤重金属 Cd 的淋溶去除率(a.柠檬酸浓度;b.固液比;c.淋溶时间;d. pH 值;e.淋溶次数(柠檬酸);f.淋溶次数(去离子水);图中静置淋溶时间均为 24 h,振荡淋溶时间均为 6 h)

Fig.3 The removal rate of Cd in soil under different citric acid solubilization conditions

静置条件下,柠檬酸在 1~12 h 内对 Cd 的淋溶去除率显著提升($p<0.05$),由 12.7%增加到 29.6%;振荡条件下,柠檬酸在 1~6 h 内 Cd 的淋溶去除率显著提升($p<0.05$),由 45.5%增加到 53.7%(图 3c).这主要是由于柠檬酸淋溶初期主要先作用于迁移性较好的重金属形态(酸提取态),而剩余的还原态、氧化态和残余态等迁移性差的重金属组分则随淋溶液缓慢解吸去除(吴烈善等,2014).由于污染棕壤中大部分 Cd 以弱酸提取态的形式存在(图 7),Cd 淋溶去除率增加迅速.随着淋溶时间的增加,柠檬酸与重金属离子发生络合的官能团逐渐趋于饱和,当螯合反应达到平衡后淋溶去除率会趋于平衡或略有下降(吴烈善等,2016).

柠檬酸在不同淋溶方式下对 Cd 的淋溶去除率

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

随 pH 值增加而降低(图 3d),静置条件下,柠檬酸在 pH 值超过 3 后对 Cd 的淋溶去除率显著下降($p<0.05$),降幅为 5.88%;振荡条件下,柠檬酸在 pH 值超过 4 后对 Cd 的淋溶去除率显著下降($p<0.05$),降幅为 9.72%.不同 pH 值的淋溶液进入土壤后,将改变土壤与重金属间的作用力大小,影响重金属在淋溶液与土壤间的分配和平衡关系(吸附性能、络合平衡)(张宏教等,2017; Feng *et al.*,2020).低 pH 值下柠檬酸淋溶去除重金属效果较好,这是由于重金属淋溶效果主要取决于质子运动,在低 pH 值下柠檬酸中的羧基大部分发生分解而与重金属结合(杨海琳等,2010; 李尤等,2015);并且低 pH 值下柠檬酸溶液会向土壤中输入大量的 H^+,通过影响土壤的 pH 值进而很大程度上改变重金属在土壤中的形态变化分布状况,促使其由难迁移态向易迁移的酸可提取态转变(杨忠芳等,2015).

柠檬酸和去离子水在不同淋溶次数下对 Cd 的淋溶去除率随淋溶次数的增加而增加(图 3e 和 3f).去离子水在静置和振荡方式下 3 次连续淋溶对 Cd 的淋溶效果均较差,其振荡淋溶方式下第 2、3 次的淋溶效果较第 1 次显著提升($p<0.05$).而柠檬酸在静置和振荡方式下淋溶 3 次对 Cd 的累积淋溶去除率分别为 37.2%、60.5%、71.8%和 50.3%、71.8%、81.3%,柠檬酸第 2 次较第 1 次淋溶后可显著提高 Cd 去除率($p<0.05$),但第 3 次与第 2 次的淋溶去除率差异不显著($p>0.05$).随着淋溶次数的增加,土壤中重金属的不同形态间会产生再分配现象(Mariusz *et al.*,2012; 刘霞等,2013);此外,多次淋溶后污染土壤中可被解吸交换的重金属离子浓度逐渐降低,这也与前人的研究结果相似(刘培亚等,2015; 余春瑰等,2015; Beiyuan *et al.*,2018).

3.2　柠檬酸淋溶暗排装置对土壤 Cd 的去除及溶出液处理

3.2.1　柠檬酸淋溶瓶验证与暗排方式优化　通过批试验得出,在柠檬酸浓度为 0.3 $mol\cdot L^{-1}$,固液比为 1∶1.5,静置淋溶 24 h、振荡淋溶 6 h,顺序 2 次浸提的淋溶条件下,柠檬酸对污染土壤中 Cd 的去除率较好.进一步通过淋溶瓶试验对此淋溶条件进行验证,同时对比柠檬酸在不同暗排方式下分别淋溶 6 h 和 24 h 时对土壤中 Cd 的淋溶去除效果,结果如图 4 所示.随着淋溶时间延长,柠檬酸对 Cd 的淋溶去除率有所增加,但增幅不显著($p>0.05$),与柠檬酸批试验结果相似.但淋溶瓶下排试验对 Cd 的淋溶去除率较批试验低 10%左右,表明批试验结果可阐释淋溶过程的主要规律.淋溶瓶下排对 Cd 的淋溶去除率显著高于淋溶瓶上排($p<0.05$),高出 30%左右,这主要是由于随着淋溶时间的延长,土壤中重金属受重力作用和淋溶液冲刷作用,使得经淋溶剂淋溶后活化的重金属在垂直方向上的扩散变得更容易(Ke *et al.*,2020),在淋溶过程中逐渐向下层土壤中迁移(Jean-Soro *et al.*,2012; 李丹丹等,2013),淋溶瓶下排可彻底排出整个土层的液相重金属淋溶液,而淋溶瓶上排方式只能排出上层静置后上清液中的重金属,在土壤中的重金属却无法完全排出,导致大部分重金属残存于土壤中.综合淋溶暗排效率和实地应用性,选择静置淋溶 6 h 后下排较为合适.

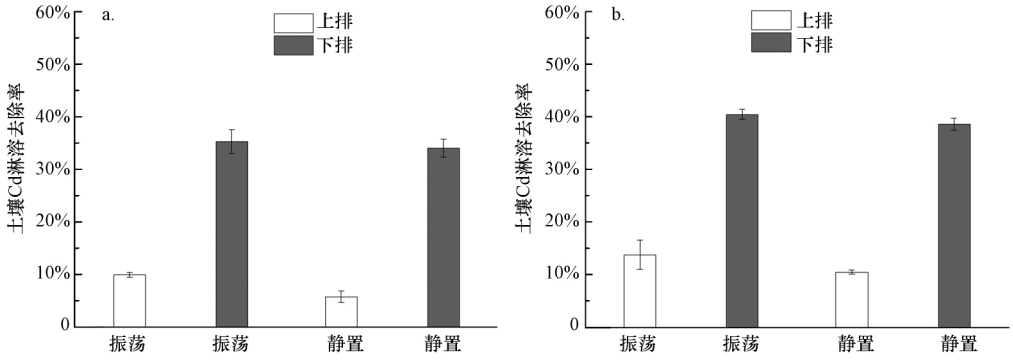

图 4　柠檬酸在不同暗排方式下 6 h(a)和 24 h(b)对土壤中 Cd 的淋溶去除效果

Fig.4　Effect of solubilization removal of Cd in soil with citric acid through 6 h (a) and 24 h (b) under different solubilization drainage methods

3.2.2　柠檬酸淋溶暗排箱对土壤 Cd 的去除　为更接近实际土壤清洗试验条件,通过淋溶暗排箱开展了柠檬酸对土壤 Cd 的淋溶暗排试验,结果如图 5 所示.在淋溶暗排体系下,土壤中的 Cd 含量由初始

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

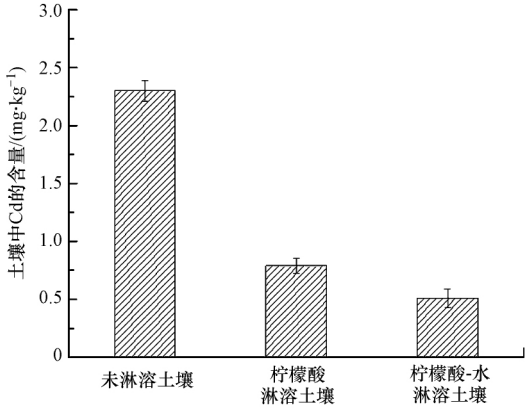

图 5 淋溶暗排箱中顺序浸提对土壤中 Cd 去除效果的影响

Fig.5 Effect of sequential leaching of Cd in soil using solubilization and drainage integrated box

的 2.30 mg•kg^{-1}降低至 0.79 mg•kg^{-1}，淋溶去除率达 65.7%.通过加入去离子水对柠檬酸清洗后的土壤进行梯级顺序清洗，土壤中剩余 Cd 含量为 0.50 mg•kg^{-1}，总 Cd 的淋溶去除率达到 78.0%，表明柠檬酸-水梯级淋溶对土壤中重金属具有较好的淋溶去除效果.柠檬酸作为天然低分子有机酸，在淋溶去除土壤中的重金属时，具有一定的酸溶性，同时还具有还原性和螯合性，能够将土壤中的重金属离子还原或螯合，而且能够提高土壤中重金属离子的迁移性(李丹丹等，2013; Onireti *et al.*，2017)，而水清洗去除土壤表面截留和弱吸附的螯合物，有助于从土壤中进一步提取不稳定的金属(Beiyuan *et al.*，2017).污染棕壤经柠檬酸-水梯级淋溶后虽然土壤中总 Cd 去除率较高，但 Cd 剩余含量仍高于国家农用地土壤 Cd 污染的风险筛选值(0.30 mg•kg^{-1}).后续试验需要进一步优化柠檬酸-水梯级淋溶次数以提升柠檬酸对土壤中 Cd 的淋溶去除效果.

3.2.3 淋溶暗排后 CaO 对溶出液中 Cd 的絮凝去除 淋溶暗排后产生的废液直接排放将会对环境造成二次污染，因此，必须经过处理达标后才能排放或资源化再利用.根据预实验选择 CaO 絮凝去除暗排废液中的重金属，此方法具有重金属去除效果好、技术要求和成本低等优势，同时可提高暗排液的 pH 值，有利于进一步处理达标排放或循环再利用以调节修复后土壤酸碱性(白雁斌等，2013; 戴军，2017).淋溶暗排体系下投加 CaO 后 Cd 去除效果及 pH 值变化如图 6 所示.随着 CaO 投加量的增加，暗排废液的 pH 值逐渐增大，而 Cd 浓度逐渐下降，这是由于 CaO 含量的增加提高了废液中氢氧根离子浓度，可与重金属离子反应生成难溶于水的氢氧化镉(叶涛，2017).当 CaO 投加量为 2.50 g/50 mL 暗排废液时，pH 值升至 4.93，而 Cd 浓度降至 0.39 mg•L^{-1}，Cd 去除率为 79.3%.当 pH 值>5 时，搅拌后静置数分钟便可观察到固液出现明显分层，易于分离出上清液直接排放.当 CaO 投加量为 5.0 g/50 mL 暗排液时，Cd 去除率可达 95.6%，剩余 Cd 含量已低于 ICP-MS 检测限，符合地表水水质标准工业用水区标准，可直接排放或回收利用.

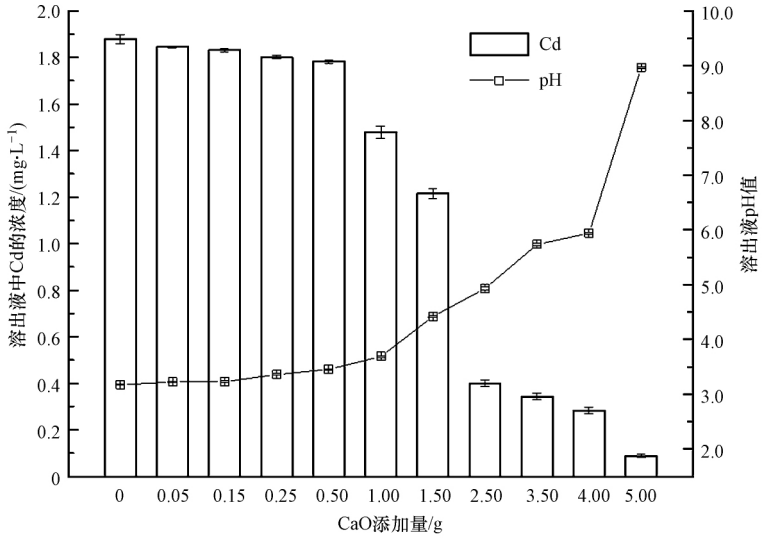

图 6 CaO 对暗排液中 Cd 含量及 pH 值的影响

Fig.6 The effect of CaO addition on the Cd content and pH value in the leachate

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.3　柠檬酸淋溶前后土壤 Cd 形态变化特征

柠檬酸对棕壤淋溶前后土壤重金属形态变化情况如图 7 所示.淋溶前土壤中 Cd 的弱酸提取态、可还原态、可氧化态及残渣态含量分别为 1.26、0.73、0.04 和 0.26 mg·kg^{-1},以酸可提取态和还原态为主,表明重金属 Cd 在土壤中具有较强的溶解性和移动性.柠檬酸对 Cd 的淋溶去除主要发生在前 2 次淋溶过程,第 1 次和第 2 次均以弱酸提取态和可还原态淋溶为主,其中第 1 次对两种形态的淋溶去除率分别为 49.1%和 32.4%,第 2 次淋溶后对弱酸提取态和可还原态的淋溶去除率分别占总淋溶去除率的 89.7%和 87.6%.而第 3 次淋溶与前 2 次相比,各形态淋溶去除率增幅均不显著($p>0.05$).柠檬酸 3 次淋溶后,弱酸提取态、可还原态、可氧化态及残渣态的淋溶去除率分别为 83.0%、70.3%、43.9%和 25.0%,整体上柠檬酸对残渣态 Cd 的淋溶去除效果不明显,这主要是由于酸溶性组分不稳定,对环境条件变化较为敏感,容易被提取(Wang *et al.*, 2019);而对于残渣状态的重金属与矿物晶体结构结合紧密,很难摆脱晶格束缚(Qiao *et al.*, 2013).同时,在柠檬酸 3 次淋溶过程中,Cd 的残渣态组分的淋溶量出现不同程度的波动,这一方面是因为 Cd 的残渣态含量较低,连续提取可能无法灵敏地显示出实际的浓度;另一方面是由于淋溶液的加入对土壤中重金属具有一定活化作用,打破了重金属各原有形态间的平衡,致使其不稳定的形态向更稳定形态转化,使得残渣态组分增加(尹雪等,2014).

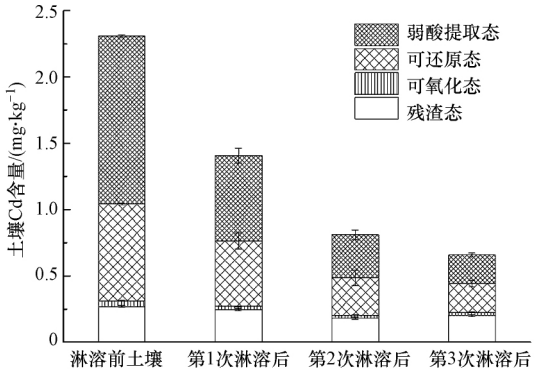

图 7　柠檬酸淋溶后土壤中重金属形态变化

Fig.7　Variation of heavy metal fractions in soil after citric acid solubilization

4　结论(Conclusions)

1) 通过柠檬酸的淋溶批试验,使用 0.30 mol·L^{-1} 柠檬酸以 1∶1.5 的固液比连续振荡浸提 3 次(6 h·次$^{-1}$)对土壤中总 Cd 的淋溶去除效果最优,淋溶去除率为 81.3%;淋溶瓶下排较上排方式对 Cd 的淋溶去除率增幅显著($p<0.05$),去除率增幅在 30%左右.

2) 通过淋溶暗排箱模拟真实的操作环境,采用柠檬酸-水顺序浸提法可有效淋溶去除 78.0%的 Cd,通过添加 CaO 可有效絮凝去除暗排废液中的 Cd,随着 CaO 含量的增加,暗排废液的 pH 值逐渐增大,Cd 浓度逐渐降低,当 CaO 添加量为 5.0 g/50 mL 暗排液时,暗排废液中 Cd 的去除率为 95.6%.

3) 柠檬酸对 Cd 的淋溶去除形态以弱酸提取态和可还原态为主,3 次淋溶后对弱酸提取态、可还原态、可氧化态及残渣态 Cd 的淋溶去除率分别为 83.0%、70.3%、43.9%和 25.0%.

4) 本研究采用淋溶暗排联合的重金属清除方法,通过低纯度的柠檬酸结合简易农耕工艺可低成本实现快速去除农田砂质壤土中的 Cd,且不影响正常的农艺耕作和作物生产.但淋溶暗排方法对非砂质土壤中重金属可能存在暗排效率慢等问题,应用时需结合农耕(深翻耕)和秸秆还田等措施以疏松改良土壤质地.后续研究需对淋溶暗排修复方法及结果开展进一步优化工艺、扩大规模和实地验证试验,同时开展土壤修复后评价研究,以满足方法可推广应用、土壤可安全再用的修复目标.

参考文献(References):

Beiyuan J, Tsang D C W, Valix M, *et al*. 2017. Selective dissolution followed by EDDS washing of an e-waste contaminated soil: Extraction efficiency, fate of residual metals, and impact on soil environment [J]. Chemosphere, 166: 489-496

Beiyuan J, Tsang D C W, Valix M, *et al*. 2018. Combined application of EDDS and EDTA for removal of potentially toxic elements under multiple soil washing schemes [J]. Chemosphere, 205: 178-187

白雁斌,王天娇,赵晓玉.2013.重金属废水处理技术研究进展[J].污染防治技术,26(3):36-40

陈梦舫.2014.我国工业污染场地土壤与地下水重金属修复技术综述[J].中国科学院院刊,229(3):327-335

陈娇君.2011.外加秸秆与柠檬酸对土壤中铜和镉有效性的影响[D].郑州:河南农业大学

曹明超,任宇鹏,张严严,等.2019.原位淋洗法修复重金属污染土壤研究进展[J].应用化工,48(3):668-672

Dermont G, Bergeron M, Mercier G, *et al*. 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 152: 1-31

戴军.2017.重金属污染土壤化学淋洗机理及淋洗废水净化处理的研究[D].南京:南京农业大学.7-8

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Feng W, Zhang S, Zhong Q, *et al*. 2020. Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: Properties, optimization, and risk assessment [J]. Journal of Hazardous Materials, 381: 120997

Gao J, Zhao J, Dong C, *et al*. 2018. Remediation of metal-contaminated paddy soils by chemical washing with $FeCl_3$ and citric acid [J]. Journal of Soils and Sediments, 18(3): 1020-1028

Guo X, Zhao G, Zhang G, *et al*. 2018. Effect of mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid on bioavailability of residual heavy metals in soils and soil properties [J]. Chemosphere, 209: 776-782

Jean-Soro L, Bordas F, Bollinger J. 2012. Column leaching of chromium and nickel from a contaminated soil using EDTA and citric acid [J]. Environmental Pollution, 164: 175-181

Jinwoo I, Kyung Y, Hea J E, *et al*. 2015. Effect of different soil washing solutions on bioavailability of residual arsenic in soils and soil properties [J]. Chemosphere, 138: 253-258

Ke X, Zhang F J, Zhou Y, *et al*. 2020. Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching [J]. Chemosphere, 255: 126690

Lestan D, Luo C L, Li X D. 2008. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review [J]. Environmental Pollution, 153(1): 3-13

梁金利，蔡焕兴，段雪梅，等. 2012. 有机酸土柱淋洗法修复重金属污染土壤 [J]. 环境工程学报, 6(9): 3339-3343

李丹丹，郝秀珍，周东美. 2013. 柠檬酸土柱淋洗法去除污染土壤中 Cr 的研究 [J]. 农业环境科学学报, 32(10): 1999-2004

刘霞，王建涛，张萌，等. 2013. 螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染塿土的淋洗修复 [J]. 环境科学, 34(4): 1590-1597

李尤，廖晓勇，阎秀兰，等. 2015. 鼠李糖脂淋洗修复重金属污染土壤的工艺条件优化研究 [J]. 农业环境科学学报, 34(7): 1287-1292

刘培亚，李玉姣，胡鹏杰，等. 2015. 复合淋洗剂土柱淋洗法修复 Cd、Pb 污染土壤 [J]. 环境工程, 33(1): 163-167

李春芳，曹见飞，吕建树，等. 2018. 不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险 [J]. 环境科学, 39(12): 5628-5638

骆永明，滕应. 2018. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略 [J]. 中国科学院院刊, 33(2): 145-152

李晓波，丛忠奎，毛国臣，等. 2019. $FeCl_3$-柠檬酸复合淋洗剂去除土壤中 Pb、Cd 机理研究 [J]. 应用化工, 48(4): 849-852

骆永明，滕应. 2020. 中国土壤污染与修复科技研究进展和展望 [J]. 土壤学报, 57(5): 1137-1142

Mariusz G Z, Ewa K. 2012. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin [J]. Chemosphere, 86(4): 383-391

孟蝶，万金忠，张胜田，等. 2014. 鼠李糖脂对林丹-重金属复合污染土壤的同步淋洗效果研究 [J]. 环境科学学报, 34(1): 229-237

Navarro A, Cardellach E, Corbella M. 2011. Immobilization of Cu, Pb and Zn in mine-contaminated soils using reactive materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 186(2): 1576-1585

Onireti O O, Lin C, Qin J. 2017. Combined effects of low-molecular-weight organic acids on mobilization of arsenic and lead from multi-contaminated soils [J]. Chemosphere, 170: 16-168

Qiao Y, Yang Y, Gu J, *et al*. 2013. Distribution and geochemical speciation of heavy metals in sediments from coastal area suffered rapid urbanization, a case study of Shantou Bay, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 68(1/2): 140-146

Rui D, Wu Z, Ji M, *et al*. 2019. Remediation of Cd and Pb contaminated clay soils through combined freeze-thaw and soil washing [J]. Journal of Hazardous Materials, 369: 87-95

孙涛，毛霞丽，陆扣萍，等. 2015. 柠檬酸对重金属复合污染土壤的浸提效果研究 [J]. 环境科学学报, 35(8): 2573-2581

Udovic M, Lestan D. 2012. EDTA and HCl leaching of calcareous and acidic soils polluted with potentially toxic metals: Remediation efficiency and soil impact [J]. Chemosphere, 88(6): 718-724

吴龙华，骆永明. 2002. 铜污染土壤修复的有机调控研究Ⅲ. EDTA 和低分子量有机酸的效应 [J]. 土壤学报, 39(5): 679-685

吴烈善，吕宏虹，苏翠翠，等. 2014. 环境友好型淋洗剂对重金属污染土壤的修复效果 [J]. 环境工程学报, 8(10): 4486-4491

吴烈善，咸思雨，孔德超，等. 2016. 单宁酸与柠檬酸复合淋洗去除土壤中重金属 Cd 的研究 [J]. 环境工程, 34(8): 178-181

Wei M, Chen J J, Wang X W. 2016. Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na_2 EDTA, oxalic and phosphoric acid: Optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks [J]. Chemosphere, 156: 252-261

Wang K, Liu Y, Song Z, *et al*. 2019. Effects of biodegradable chelator combination on potentially toxic metals leaching efficiency in agricultural soils [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 182: 109399

尹雪，陈家军，蔡文敏. 2014. EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究 [J]. 环境科学, 35(8): 3096-3101

Yoo J C, Park S M, Yoon G S, *et al*. 2017. Effects of lead mineralogy on soil washing enhanced by ferric salts as extracting and oxidizing agents [J]. Chemosphere, 185: 501-508

Yang Q, Li Z, Lu X, *et al*. 2018. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 642: 690-700

杨忠芳，陈岳龙，钱鏞，等. 2005. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究 [J]. 地学前缘, (1): 252-260

杨海琳，廖柏寒. 2010. 低分子有机酸去除土壤中重金属条件的研究 [J]. 农业环境科学学报, 29(12): 2330-2337

余春瑰，张世熔，姚苹，等. 2015. 四种生物质材料水浸提液淋洗镉污染土壤及其废水处理研究 [J]. 土壤, 47(6): 1132-1138

叶涛. 2017. 皂角苷和柠檬酸联合对污泥中重金属的淋洗去除效果及风险评价 [D]. 武汉: 华中农业大学. 47-49

姚瑶，张世熔，王怡君，等. 2018. 3 种环保型淋洗剂对重金属污染土壤的淋洗效果 [J]. 环境工程学报, 12(7): 2039-2046

张根柱. 2011. 外源柠檬酸对塿土养分、酶活性及微生物活性的影响 [D]. 咸阳: 西北农林科技大学

张宏教. 2017. 基于柠檬酸发酵液淋洗去除土壤重金属的研究 [D]. 昆明: 云南民族大学. 37-38

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net