

腐殖质纳米颗粒对镉污染土壤的修复

毕冬雪^{1,2}, 邓亚娟¹, 孟凡德^{1,2}, 韦婧¹, 王海龙³, 袁国栋^{1,*}

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, 烟台 264003
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 广东大众农业科技有限公司, 东莞 523169

摘要 外源腐殖质可改变土壤镉(Cd)的含量和状态。以风化煤为原料制备的不溶性胡敏酸为吸附剂, 对比研究了其对冶炼厂周边污染土壤及人工模拟污染土壤中 Cd 的钝化效果。再以泥炭为原料, 制备富里酸钾为主的水溶性腐殖酸钾为淋洗剂, 用于活化、去除上述 2 种土壤中的 Cd。结果表明, 胡敏酸在砂质的人工模拟污染土壤中钝化效果更好, 2% 的剂量可使土壤中 CaCl_2 提取态 Cd 的浓度 ($0.103 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 降低 19.7%。腐殖酸钾去除土壤 Cd 的效率随淋洗剂浓度增加而提高, 在 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度时, 单次淋洗可去除高达 38.1% 的 Cd。傅里叶变换红外光谱分析表明, 腐殖质与 Cd 反应后形成了羧酸盐。因此, 腐殖质纳米颗粒既可以钝化土壤中的 Cd, 也可以活化土壤中的 Cd, 从而达到修复 Cd 污染土壤的目的。其关键在于根据钝化或活化的目标, 选择溶解度适当的腐殖质材料。

关键词 镉; 腐殖质; 土壤修复; 重金属钝化剂; 重金属淋洗剂

DOI 10.12030/j.cjee.201711218 中图分类号 X53 文献标识码 A

Humic nanoparticles for remediation of Cd- contaminated soils

BI Dongxue^{1,2}, DENG Yajuan¹, MENG Fande^{1,2}, WEI Jing¹, WANG Hailong³, YUAN Guodong^{1,*}

1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Guangdong Dazhong Agriculture Science Co. Ltd., Dongguan 523169, China

Abstract Extraneous humic substances could alter the dynamics of Cd in soils. An insoluble humic acid, produced from a leonardite, was used in laboratory experiment as an adsorbent to immobilize Cd in a silt-loam soil near a smelting plant and a Cd-spiked and aged sandy-loam soil, whereas a soluble peat-derived potassium humate was employed as a washing agent to mobilize Cd in, and remove it out of, the contaminated soils. Addition of 2% humic acid could reduce CaCl_2 extractable Cd in a soil ($0.103 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) by 19.7%. This immobilization effect was greater in sandy-loam soil than in silt-loam soil. Similarly, Cd removed from the contaminated soils increased with washing agent dosage. A single washing at $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of potassium humate removed up to 38.1% of the total Cd in soils. Fourier transform infrared spectroscopic analysis proved that after reacting with Cd an enhanced symmetrical vibration peak of $-\text{COO}^-$ at 1379 cm^{-1} was observed, indicating the formation of Cd-carboxyl complex. This study suggests that Cd-contaminated soils can be remediated by humic substances through either an immobilization or mobilization process. The key to the success is to select humic substances with a suitable solubility: water insoluble humic acid for Cd immobilization and water soluble potassium humate for effective

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFD0200303); 国家自然科学基金资助项目 (41501522); 山东省重点研发计划 (2016CYJS05A01-1); 东莞市第一批引进创新科研团队 (2014607101003)

收稿日期: 2017-11-29; **录用日期:** 2018-01-09

第一作者: 毕冬雪(1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 环保材料及应用。E-mail: dxbi@yic.ac.cn

***通信作者,** E-mail: gyuan@yic.ac.cn

removal of Cd out of soils.

Key words cadmium; humic substance; soil remediation; heavy metal adsorbent; soil heavy metal washing agent

土壤是地球表面生物与环境间物质循环和能量交换的主要场所, 对人类的生存和发展有着重要意义。近几十年来, 采矿业和制造业快速增长、城市化带来的生活方式的变化、农药和化肥的大量使用以及固体废物、废水及废气的不合理排放等人为活动造成了重金属在部分土壤中的积累。环境保护部和国土资源部 2014 年联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示, 我国土壤受重金属镉污染的点位超标率为 7%, 位于无机污染物点位超标率之首^[1], 对农产品安全、水环境质量及人体健康构成威胁。为此, 国务院印发了《土壤污染防治行动计划》(“土十条”), 对土壤污染的综合防治提出了明确的时间要求和目标, 将污染土壤修复的重视程度提升到了新的高度。

重金属污染土壤的物理化学及生物修复技术根据重金属形态变化的过程可分为 2 类^[2]: 一是活化, 通过使用淋洗剂, 依靠溶解、解吸、络合、吸收等作用机制提高重金属的水溶性、迁移性及生物有效性, 将重金属从污染土壤中转移出去, 永久性地减少土壤重金属的含量。化学淋洗和超积累植物修复都是通过活化途径来修复土壤的例子^[3-4]; 二是固定或钝化, 虽不减少土壤重金属的总量, 但通过吸附、络合、沉淀、晶格包裹等作用机制^[5-7]改变了重金属的形态, 降低了重金属的溶解性、化学活性、迁移性, 达到降低重金属生物毒性的目的。目前在湖南长株潭地区重金属超标农田的修复技术, 主要是采用钝化方式, 通过添加石灰等钝化剂(或调理剂)及灌溉调节土壤氧化还原电位, 来改变重金属形态、降低重金属生物有效性^[8]。虽然现有的土壤淋洗剂和钝化剂对重金属污染土壤有一定的修复效果^[9-10], 但使用仍受局限^[11]。例如无机淋洗剂造成土壤肥力降低, EDTA 等人工螯合剂不易分解、可造成二次污染, 天然有机酸效率较低, 生物表面活性剂价格昂贵, 石灰等钝化剂破坏土壤结构、修复效果不稳定^[12]。

腐殖质是环境中有机质的主要组成部分^[13], 广泛存在于土壤、沉积物、泥炭、褐煤和风化煤中^[14]。在自然界中, 动植物残体分解成聚合物、寡聚物、单体和小颗粒, 进而分解成纳米管纤维、纳米管胶束和膜等。这些纳米颗粒经过复杂的物理-化学-生物作用转化形成腐殖质。NaOH 溶液从褐煤中提取的腐殖质以纳米管和膜状聚集体形式存在^[15-16]。腐殖质具有丰富的活性官能团(如羧基, 酚羟基)^[17], 可与多种重金属离子形成稳定的络合物^[13,18]。根据 Brønsted-Lowry 理论, 提供质子的物质是酸, 接受质子的是碱。腐殖质的羧基和酚羟基官能团可以解离、提供质子, 从而产生表面负电荷及阳离子交换能力, 因此腐殖质是酸。根据 Lewis 酸碱理论, 能接受电子对的化合物是酸, 能供给电子对的是碱。腐殖质官能团中通常只有酚羟基解离质子后可提供电子对, 从而与电子对受体物形成共价键配位络合物。当反应介质变得有利于羧基成为额外的电子对供体时, 羧基就能和酚羟基一起成为电子对双供体, 与受体产生螯合作用, 形成很稳定的螯合物, 所以腐殖质又是碱。根据腐殖质的胶束模型、超分子模型及纳米管模型^[14], 土壤学中所指的胡敏酸和富里酸是亲水与疏水两性的亚显微聚合体, 是天然的表面活性剂。腐殖质的酸-碱两性和亲水-疏水两性是腐殖质可用于重金属污染土壤修复的科学基础。

根据腐殖质的溶解度, 可将其分为胡敏酸、富里酸及胡敏素。胡敏酸溶于碱, 但不溶于酸; 富里酸可以既溶于碱又溶于酸; 胡敏素既不溶于碱, 也不溶于酸。腐殖酸主要是胡敏酸和富里酸的混合物。而腐植酸是一个工业名称, 没有严格的定义和公认的标准。许多生产商将褐煤或风化煤与碱液混合加热反应, 直接干燥后的产物作为腐植酸销售, 实际上它是胡敏素、胡敏酸、富里酸、矿物质及 NaOH 的混合物, pH 较高(可大于 10), 含有大量的钠离子, 容易破坏土壤结构, 不能直接用于土壤。

虽然腐殖质用于重金属污染土壤的修复已有一些报道^[19-20], 但并未阐明什么样的腐殖质在什么条件下适用于土壤重金属的固定或活化, 腐殖质用于修复重金属污染土壤的方法及技术规程并未建立。本文选取 2 种不同溶解性的腐殖质, 将不溶性的胡敏酸用作为吸附剂,

用于钝化土壤中的镉 (Cd)，将水溶性的腐殖酸钾 (胡敏酸钾和富里酸钾) 作为淋洗剂 (洗涤剂)，用于活化和去除土壤中的 Cd；通过分析 2 种腐殖质对土壤 Cd 的钝化和洗脱效果，说明各自的适用范围，明确洗脱法需要考虑的关键技术参数 (临界胶束浓度、洗脱液浓度)，为腐殖质纳米颗粒应用于 Cd 污染土壤的修复储备技术、提供选项。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 Cd 污染土壤的基本性质

重金属污染土样采自湖南某一有色金属冶炼厂周边农田表层土 (HN) 和山东果园表层土 (SD, 加 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 室温湿润老化 10 个月)。土样经风干、研磨处理过 60 目筛，密闭保存备用。土壤粒径采用激光粒度仪 (Marlvern Mastersizer 2000F, 英国) 测定。土样经 $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ 三酸消解后^[21]，用火焰原子吸收分光光度计 (Shimadzu AA-7000, 日本) 测定镉浓度。

供试土样的基本性质如表 1 所示。湖南农田土壤 (HN) 的粉粒含量较高，属于粉质壤土。山东果园土壤 (SD) 的砂粒含量较高，属于砂质壤土。2 种土壤皆为酸性土壤，其中 SD 土样的 pH 较低。2 种土壤中的 Cd 含量均超过土壤环境质量二级标准 (GB 15618-1995)。

表 1 镉污染土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of Cd-contaminated soils

项目	砂粒/%	粉粒/%	黏粒/%	质地	pH(H ₂ O)	总 Cd/(mg·kg ⁻¹)
HN	27.81	63.84	8.35	粉质壤土	6.44	3.27
SD	55.40	36.82	7.78	砂质壤土	5.85	5.34

注：土壤质地分类采用国际制土壤质地分类标准

1.1.2 腐殖质材料

胡敏酸样品由山东创新腐植酸有限公司提供，用水洗涤去除可溶性物质后作为吸附剂用于土壤 Cd 钝化实验；腐殖酸钾样品由泥炭经 KOH 提取后制备而成，来自黑龙江省佳禾腐植酸有限责任公司。配制成溶液、去除固体物杂物后用于土壤 Cd 的洗脱实验。

1.1.3 其他试剂

氯化钙为分析纯，盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯。

1.2 方法

1.2.1 腐殖质的表征

腐殖质的表征包括：pH、灰分、元素分析、傅里叶变换红外光谱分析和表面官能团定量分析。测定方法如下：1) pH，利用 pH 计 (Mettler Toledo, 瑞士) 测定腐殖质与去离子水的混合液 (液:固比为 10 mL:1 g)；2) 灰分含量，称取一定质量的胡敏酸和腐殖酸钾在马弗炉中 800 °C 煅烧 4 h，根据前后质量差计算；3) 元素含量，利用元素分析仪 (Elementar Vario Micro, 德国) 测定分析烘干的样品；4) FTIR，利用红外光谱仪 (Thermo Fisher Nicolet iS5, 美国) 在 2 cm⁻¹ 分辨率下分析腐殖质表面官能团，测定波长范围为 4 000~500 cm⁻¹；5) 官能团含量，根据国际腐殖质协会 (International Humic Substances Society, IHSS) 提供的方法测定 (www.humicsubstances.org/acidty.html)。将含有 (0.40 ± 0.01) g·L⁻¹ 腐殖质的溶液 pH 调节至 3.0，然后去离子水 (除 CO₂) 配制的 0.10 mol·L⁻¹ NaOH 溶液滴定至 pH=8.0，根据 NaOH 用量计算羧基含量。继续滴定至 pH=10.0，根据 NaOH 用量计算酚羟基含量。

1.2.2 胡敏酸钝化土壤中的水溶态和有效态 Cd

将胡敏酸用去离子水反复清洗至上清液透明无色，然后 40 °C 烘干备用。以 0、0.5、1.0、2.0% 的比例将胡敏酸分别加入到 2 个供试污染土样中，充分混匀。取混合物适量置于聚丙烯离心管中，以去离子水 (Millipore) 和 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液为提取液 (水:土比为 10 mL:1 g) 分别提取土壤的水溶态 Cd 和有效态 Cd，各处理设置 4 个平行。将离心管置于摇床中，25 °C 条件下往复振荡 2 d (300 r·min⁻¹) 后，在 4 000 r·min⁻¹ 条件下离心 15 min。用 pH 计测

定各处理的 pH。上清液过 0.45 μm 聚醚砜滤膜，硝酸酸化后保存在聚丙烯离心管中。采用火焰原子吸收分光光度计测定溶液中 Cd 的浓度。

1.2.3 腐殖质对污染土壤中 Cd 的洗脱实验

将腐殖酸钾配制成 1、2.5、5、6、7、8、9、10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液，利用表面张力法^[22]通过测定一系列不同浓度溶液的表面张力值，绘制表面张力- $\lg C$ 曲线，将曲线转折点两侧的直线部分外延，相交点的浓度即为临界胶束浓度 (Critical micelle concentration, CMC)。选取 1、5、10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐殖酸钾溶液分别加入到供试污染土样中 (液:固比为 10 mL:1 g)，振荡 4 h 进行洗脱，各处理设置 3 个平行。洗脱结束后，将样品在 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下离心 15 min，上清液过 0.45 μm 聚醚砜滤膜。取 5 mL 过膜后的淋洗液于聚四氟乙烯坩埚中，采用 HF-HClO₄-HNO₃ 三酸消解方法进行消解至溶液完全澄清，然后用去离子水 (Millipore) 定容至 10 mL，采用火焰原子吸收分光光度计测定溶液中 Cd 的浓度。另取部分淋洗液冷冻干燥，利用红外光谱仪分析腐殖酸钾的表面官能团，比较吸附 Cd 前后表面官能团的变化。

2 结果与分析

2.1 腐殖质的理化性质

本实验使用的胡敏酸灰分与碳含量与 IHSS 样品灰分相比较相差不大，因此纯度较高。腐殖酸钾可以在去离子水中完全溶解，无残渣存在，纯度较高。但由于提取过程中 KOH 的加入，导致无机盐含量增加，使灰分含量增大。通常碳氮比 (C/N) 可用来表征有机质分解的难易程度和速度快慢^[23]。当 C/N 较大时，微生物对有机质的分解作用较慢，有助于有机质在土壤中的长期保存。由表 2 所示，胡敏酸的 C/N 很高，难以被微生物分解，作为钝化剂施用可以长期保存在土壤中发挥吸附 Cd 的作用。土壤腐殖质的 ¹⁴C 年龄常超过 1 000 年^[13]。有研究^[24]表明，在 196 d 的盆栽实验中，加入到土壤中的腐殖质被微生物分解的比例只有 5%。表 2 显示，胡敏酸和腐殖酸钾的 H/C 比值较小，说明芳香性较高；胡敏酸的 (O+N)/C 比较腐殖酸钾低，说明其极性弱，疏水性强，这与 2 种腐殖质的水溶性相符合；O/C 比与含氧官能团数量有关，腐殖酸钾的 O/C 比大于胡敏酸，说明源于泥炭的腐殖酸钾含有更多的含氧官能团，这与表 2 中羧基与酚羟基官能团含量的是一致的。

2 种腐殖质的红外光谱图 (图 1) 显示，其分子表面含有多种含氧官能团，例如羧基、羟基、羰基等^[25]。在 3 500~3 200 cm^{-1} 有宽吸收峰，存在缔合羟基—OH 的伸缩振动；在 1 700 cm^{-1} 左右为羧基 C=O 的伸缩振动^[26]；在 1 400 cm^{-1} 左右处存在脂肪族 C—H 伸缩振动；在 1 300~1 000 cm^{-1} 存在酯类、酸酐的 C—O 伸缩振动^[27]；在 1 260 cm^{-1} 存在 C—O 的芳基醚；900 cm^{-1} 以下为苯环上 C—H 弯曲振动产生的吸收峰。2 种腐殖质在 3 300 cm^{-1} 和 1 050~1 150 cm^{-1} 处都有吸收峰，但腐殖酸钾在 1 050~1 150 cm^{-1} 的 C—O 伸缩振动更加明显。一定程度上可以说明腐殖酸钾含氧官能团含量较胡敏酸略多。根据 IHSS 提供的方法测定的官能团数量显示，2 种腐殖质都具有较高的羧基、羟基含量，它们对 Cd 有很强的络合能力，这在土壤 Cd 的钝化实验 (2.3 节) 和洗脱实验 (2.4 节) 结果中得到验证。

表 2 腐殖质的基本性质

Table 2 Basic properties of the humic substances

项目	C/%	H/%	O/%	N/%	S/%	C/N	H/C	(O+N)/C	O/C	灰分 /%	pH	羧基 /(mol·kg ⁻¹)	酚羟基 /(mol·kg ⁻¹)
胡敏酸	53.22	2.69	30.44	0.78	0.15	68.23	0.05	0.59	0.57	12.72	5.92	1.94	1.75
腐殖酸钾	37.04	3.17	26.57	0.65	2.06	56.98	0.09	0.73	0.72	30.51	8.25	3.95	2.13

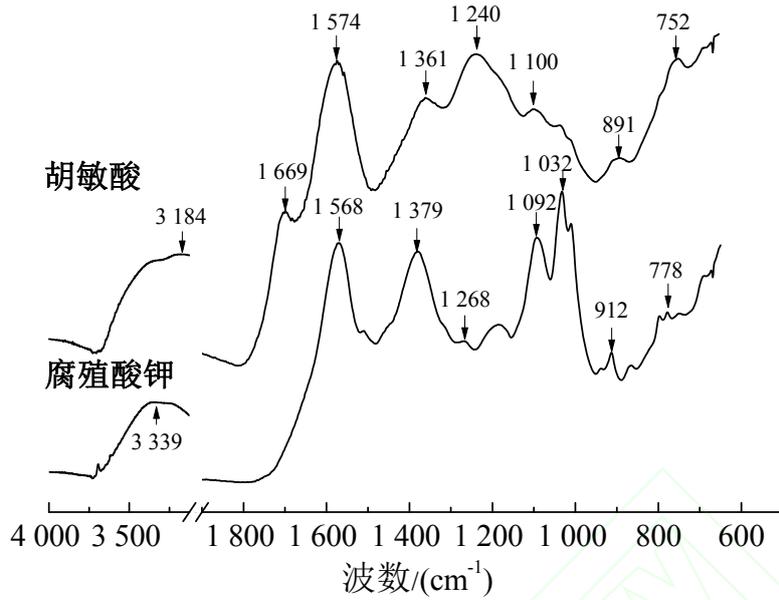


图1 腐殖质的红外光谱图
Fig.1 FTIR spectra of humic substances

2.2 胡敏酸添加剂量对 Cd 钝化效果的影响

图2中结果表明,2种土壤中水溶态Cd的浓度都很低,随着胡敏酸钝化剂用量的增加而略有降低,CaCl₂提取态Cd均高于水溶态Cd。其中,对于pH为6.44的粉质壤土(HN),CaCl₂提取态Cd浓度随胡敏酸添加量的增大而略有降低,说明在近中性土壤中胡敏酸添加对降低有效态Cd的作用可能不大。而对pH较低(5.85)的砂质壤土(SD),施入2%的胡敏酸处理中土壤CaCl₂提取态Cd从0.103降至0.086 mg·L⁻¹,表现出较明显的Cd钝化效果。CaCl₂提取态通常被认为是植物可直接吸收的部分^[28],因此,本实验制备的胡敏酸在施入土壤后,将有助于减少植物对Cd的吸收。

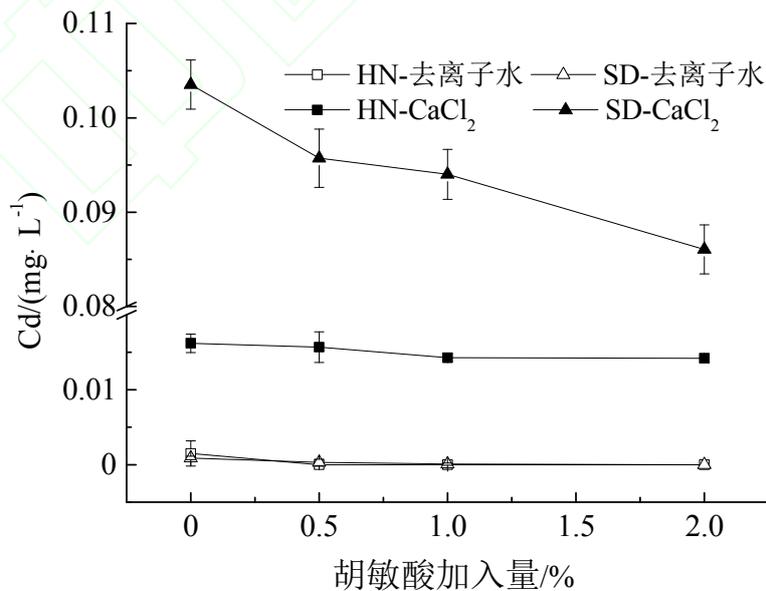


图2 胡敏酸添加量对水溶态和CaCl₂提取态Cd浓度的影响
Fig.2 The effect of humic acid dose on water soluble and CaCl₂ extractable Cd concentrations

图3的结果表明,2种土壤去离子水浸提液的pH随着胡敏酸剂量的变化略有波动。 CaCl_2 浸提液的pH比去离子水浸提液的pH要低,一是因为 CaCl_2 溶液本身是酸性的,二是因为胡敏酸中含有大量的表面功能基团(如 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$),具有极高的阳离子交换量($500\sim 1000\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$),可以与 Ca^{2+} 发生离子交换产生 H^+ ,因此pH随胡敏酸剂量的增加而下降。值得一提的是,在pH明显降低并呈酸性的情况下,有效态Cd含量仍然降低,说明胡敏酸的添加对Cd确实起到了良好的钝化和稳定化作用。

水不溶的胡敏酸在土壤中稳定性高,对Cd等重金属可起到持续的钝化和稳定化作用^[20]。本文的结果表明,胡敏酸在酸性和近中性土壤中都有很好的钝化Cd的效果,能降低有效态Cd含量。胡敏酸本身的重金属含量很低(Cd $0.24\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Zn $41.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pb 低于检测限),符合农田土壤调理剂的安全标准^[11],这与含有多种重金属的禽畜养殖业废弃物不同。禽畜废弃物一般含有Cu、Zn、Cd、As、Pb等多种重金属^[29],加入到土壤中虽然可以增加营养元素供应,但可能加重土壤重金属污染。胡敏酸的水不溶性是重金属固定和稳定化的前提,一般的有机肥成分比较复杂,其中分子量较小的水溶性有机物可能起到活化土壤中重金属的作用,提高重金属的迁移性和生物有效性,难以保证在土壤中起到钝化和稳定化作用。

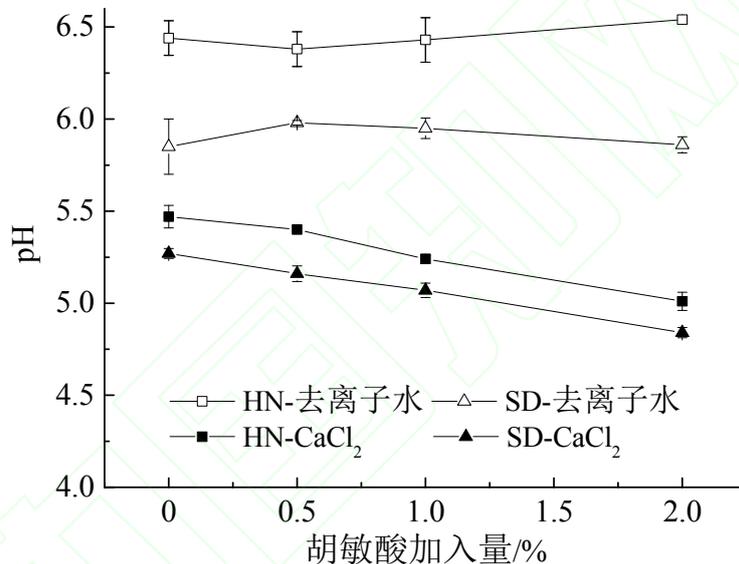


图3 胡敏酸加入量对提取液pH的影响

Fig.3 Effect of humic acid dose on pH of soil extracts

2.3 腐殖酸钾浓度对土壤Cd洗脱效果的影响

腐殖质表面活性剂因具有较低的临界胶束浓度(CMC)和更好的生物相容性被应用于土壤修复中^[30]。当腐殖质淋洗剂浓度高于其临界胶束浓度时,溶液性质发生突变,增强了与Cd之间的络合作用,使其与土壤颗粒分离^[31],为其用作淋洗剂去除土壤Cd提供了良好的基础。如图4所示,腐殖酸钾的临界胶束总有机碳浓度值为 $2527\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,低于商购富里酸(麦克林公司)的临界胶束浓度值(总有机碳浓度为 $3150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。前者在配制洗涤液时所需的剂量较后者为小,有利于降低成本。因此,泥炭制备的腐殖酸钾比商购富里酸更适合作为淋洗剂应用于Cd污染土壤的修复。

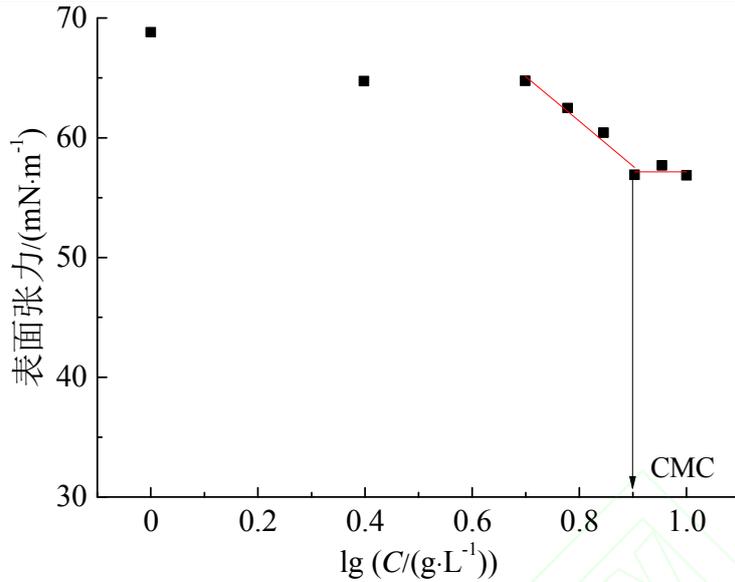


图4 腐殖酸钾临界胶束浓度的测定

Fig.4 Determination of critical micelle concentration of potassium humate

图5显示腐殖酸钾洗涤土壤前后的表面官能团变化。在 $3\ 800\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 的—OH吸收振动区,洗涤后腐殖酸钾的波数从 $3\ 340\text{ cm}^{-1}$ 增加到 $3\ 357$ 和 $3\ 355\text{ cm}^{-1}$ 。羟基峰的偏移说明洗涤后重金属可能在该处发生结合。在 $1\ 800\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 是含氧官能团聚集区,包括羧基、羰基等。在 $1\ 379\text{ cm}^{-1}$ 处是—COOH的对称振动,洗涤后此处吸收强度有变化并且吸收峰向波数减少的方向移动,说明有羧酸盐的生成^[32]。在 $1\ 093\text{ cm}^{-1}$ 处洗涤后的腐殖质吸收强度减弱,可能是—COOH中—OH伸缩振动产生的,说明腐殖酸钾的含氧官能团与重金属Cd结合形成盐类。从图6腐殖酸钾浓度与淋出镉浓度的关系图也可以证实这一结论。

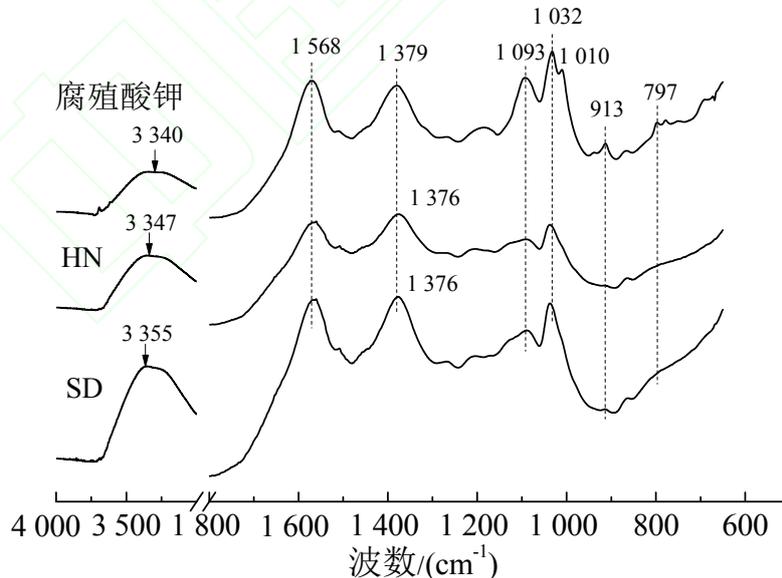


图5 腐殖酸钾洗涤土壤前后的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of potassium humate before and after washing soils.

图6表明,洗脱的Cd浓度随腐殖酸钾浓度的升高呈上升趋势,一次洗涤可去除土壤中19.5% (HN)及38.1% (SD)的Cd。对于砂粒含量较高的SD土样而言,当洗涤剂浓度大

于其临界胶束浓度时, 洗涤出来的 Cd 浓度持续上升。此时, 从 HN 土样洗涤出来的 Cd 浓度逐渐平缓, 可能是非晶格态的 Cd 已经被基本洗脱完全, 土壤中剩余的 Cd 以更为稳定的矿物残渣态形式存在。因此, 可以根据重金属污染的程度选取合适的淋洗剂浓度, 既达到提高洗涤效果的目的, 又不造成浪费, 有利于降低成本。对于洗涤过程中产生的废液, 已有另文描述^[4]。可用廉价的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行处理, 降低废液中 Cd 等重金属的浓度以符合废水排放标准。与无机酸、有机酸、合成络合剂等淋洗剂相比, 水溶性腐殖酸钾淋洗剂具有操作安全、无二次污染、不破坏土壤理化性能和微生物功能等优点, 既可用于农田 Cd 污染土壤的修复, 也可以用于 Cd 污染场地的修复, 应用潜力较大。对于稻田土壤的 Cd 洗脱, 可以在播种前加入腐殖酸钾洗涤液, 与土壤混合、反应后排水收集并处理洗涤废水, 达到降低土壤中 Cd 含量的目的。对于重金属污染场地, 可用滚动洗脱装置在现场进行洗脱修复, 废水经处理后考虑循环利用以降低成本、减少排放。

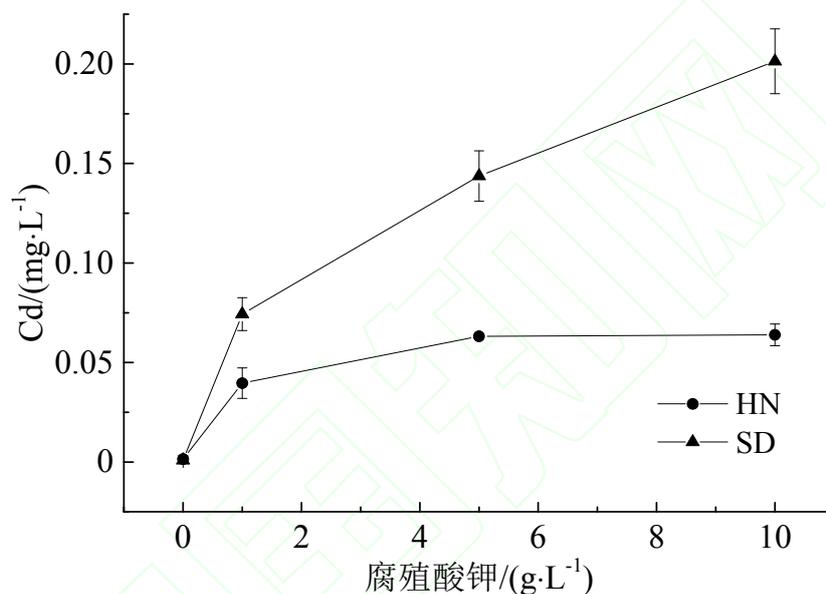


图 6 腐殖酸钾剂量对淋出镉浓度的影响

Fig.6 Effect of potassium humate dose on Cd concentrations in washing effluent

3 结论

1) 土壤中施加腐殖质对土壤重金属的环境行为因腐殖质性质不同而不同, 添加不溶性的胡敏酸可以钝化土壤中的 Cd, 降低其水溶态和有效态含量, 此类物质可以用于稳定化修复重金属污染农田。而且钝化效果在砂粒含量较多的土壤中效果更好, 2%的添加量可将 CaCl_2 提取态 Cd 从 0.103 降至 0.086 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2) 水溶性的腐殖质施用于土壤可以增加重金属的溶解性和移动性, 如以腐殖酸钾为成分的水溶性腐殖质是良好的重金属洗涤剂, 可将土壤中的 Cd 活化、去除。临界胶束浓度值可作为选择腐殖质洗涤剂的参考指标, 其值较低, 用量可以较少, 有利于降低成本。配制腐殖酸钾洗涤液时, 其浓度应大于临界胶束浓度, 以提高洗涤效果。单次洗涤可去除湖南粉质壤土 ($\text{pH}=6.44$) 中 19.5% 的 Cd 及山东果园砂质壤土 ($\text{pH}=5.85$) 中 38.1% 的 Cd。

3) 无论是作为钝化剂或是洗涤剂, 所用的腐殖质本身重金属含量低, 具有使用安全, 不产生污染, 对土壤性质和微生物无害等优点, 可作为重金属污染农田或场地修复的技术选项加以考虑。

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 [EB/OL]. [2017-11-01]. <http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/W020140417558995804588.pdf>, 2014
- [2] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417
- [3] KHALID S, SHAHID M, NIAZI N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 182: 247-268
- [4] MENG F D, YUAN G D, WEI J, et al. Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils[J]. Chemosphere, 2017, 181: 461-467
- [5] BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, THANGARAJAN R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils—to mobilize or to immobilize?[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266: 141-166
- [6] O'DAY P A, VLASSOPOULOS D. Mineral-based amendments for remediation[J]. Elements, 2010, 6(6): 375-381
- [7] YUAN G D, THENG B K G, CHURCHMAN G J et al. Clays and clay minerals for pollution control[M]//BERGAYA F, LAGALY F. Handbook Of Clay Science: Techniques And Applications. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2013: 587-644
- [8] 封文利, 郭朝晖, 史磊, 等. 控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 399-405
- [9] 冯静, 张增强, 李念, 等. 铅锌厂重金属污染土壤的螯合剂淋洗修复及其应用[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11): 5617-5625
- [10] KULIKOWSKA D, GUSIATIN Z M, BULKOWSKA K, et al. Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil[J]. Chemosphere, 2015, 136: 42-49
- [11] LUO F, SONG J, XIA W, et al. Characterization of contaminants and evaluation of the suitability for land application of maize and sludge biochars[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(14): 8707-8717
- [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] YUAN G D, THENG B K G. Clay-organic interactions in soil environments[M]//Huang P M, Li Y C, Sumner M E. Handbook Of Soil Sciences: Resource Management And Environmental Impacts. 2nd Edition. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011
- [14] TAN K H. Humic Matter In Soil And The Environment: Principles And Controversies[M]. Boca Raton: CRC Press, 2014: 119-130
- [15] TAN K H. Humic acid nanotube membranes as revealed by scanning electron microscopy[EB/OL]. [2017-11-01]. http://www.weebly.com/uploads/1/3/4/3/13436703/nanotube_membrane_structures_of_humic_acids.pdf, 2011
- [16] THENG B K G, YUAN G D. Nanoparticles in the soil environment[J]. Elements, 2008, 4(6): 395-399
- [17] DEMELO B A G, MOTTA F L, SANTANA M H A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments[J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 62: 967-974
- [18] PARK J H, LAMB D, PANEERSELVAM P, et al. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2): 549-574
- [19] KULIKOWSKA D, GUSIATIN Z M, BULKOWSKA K, et al. Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 882-891
- [20] MENG F D, YUAN G D, WEI J, et al. Leonardite-derived humic substances are great adsorbents for cadmium [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24: 23006-23014

- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 478-479
- [22] 赵国玺. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 246-247
- [23] 陈兴丽, 周建斌, 刘建亮, 等. 不同施肥处理对玉米秸秆碳氮比及其矿化特性的影响[J]. 应用生态学报, 2009, 20(2): 314-319
- [24] CLEMENTE R, BERNAL M P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids[J]. Chemosphere, 2006, 64: 1264-1273
- [25] RIBEIRO J S, OK S S, GARRIGUES S, et al. FTIR tentative characterization of humic acids extracted from organic materials[J]. Spectroscopy Letters, 2001, 34(2): 179-190
- [26] WANG S, SONG X Y, WANG N, et al. Characteristics of soil humic substances as determined by conventional and synchrotron Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2014, 81(5): 843-849
- [27] POSPÍŠILOVÁ L, KOMÍNKOVÁ M, ZÍTKA O, et al. Fate of humic acids isolated from natural humic substances[J]. Acta Agriculturae Scandinavica, 2015, 65(6): 517-528
- [28] PUEYO M, LOPEZ-SANCHEZ J F, RAURET G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 504(2): 217-226
- [29] 鲍艳宇, 娄翼来, 颜丽, 等. 不同畜禽粪便好氧堆肥过程中重金属 Pb Cd Cu Zn 的变化特征及其影响因素分析[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(9): 1820-1826
- [30] MAO X, JIANG R, XIAO W, et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 419-435
- [31] MULLIGAN C N, YONG R N, GIBBS B F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review[J]. Engineering Geology, 2001, 60(1): 371-380
- [32] PRADHAN B K, SANDLE N K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons[J]. Carbon, 1999, 37(8): 1323-1332