

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.01.016

淋洗—稳定化对镉污染土壤的修复效果

吴小华¹, 杨子予¹, 陈玉成^{1,3}, 杨志敏^{1,2,3}

1. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400715; 2. 能源生物资源开发重庆市重点实验室, 重庆 400715;
3. 农村清洁工程重庆市工程研究中心/重庆市生态环境农用地土壤污染风险管控重点实验室, 重庆 400715

摘要: 以纳米羟基磷灰石(nHAP)和水稻秸秆混合热解制备了稳定化材料(nHAP@Biochar), 通过吸附试验研究了其对比对镉(Cd)吸附效果的影响; 通过土柱试验考察了表层柠檬酸-氯化铁淋洗、深层稳定化对不同 Cd 污染程度耕地土壤的修复效果. 结果表明, 稳定化材料对 Cd 的吸附随 nHAP 与水稻秸秆的比例增大而提高, 适宜的添加比例为 1:20; 表层淋洗-深层稳定化对 3 种污染程度(Cd 含量分别为 0.58 mg/kg、0.93 mg/kg、3.47 mg/kg)的土壤 Cd 淋洗去除率分别为 56.03%、69.90%、50.91%; 对 Cd 稳定化量分别为 15.91 mg/kg、22.34 mg/kg、154.26 mg/kg, 使下渗液中 Cd 的浓度分别减少 3.00 μg/L、5.59 μg/L、13.08 μg/L. 研究表明, 表层淋洗-深层稳定化去除表层土壤 Cd 的同时降低下渗液对深层土壤及地下水的污染风险.

关键词: 镉; 土壤; 淋洗; 稳定化

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2022)01-0175-09

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effect of Remediation on Cadmium-contaminated soil by Leaching and Stabilization Technology

WU Xiaohua¹, YANG Ziyu¹, CHEN Yucheng^{1,3}, YANG Zhimin^{1,2,3}

1. College of Resources and Environmental Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Key Laboratory of Bio-resource for Bioenergy, Chongqing 400715, China;

3. Chongqing Engineering Research Center of Rural Cleaner Production / Key Laboratory of Agricultural Soil Pollution Risk Management and Control for Ecological Environment in Chongqing, Chongqing 400715, China

Abstract: In order to provide a theoretical basis and technical reference for the remediation of cadmium (Cd)-contaminated soil, the stabilized material(nHAP@Biochar) was prepared by pyrolyzing the mixed nano-hydroxyapatite and rice straw. The effects of its ratio on adsorption of Cd were investigated by adsorption tests at different levels. The remediation effects of surface leaching by citric acid-ferric chloride and deep stabilization on the soil of cultivated land under various degrees of Cd-contamination were explored by soil column tests. Results showed that the capacity of stabilized materials for adsorption of Cd increased

收稿日期: 2021-04-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801004).

作者简介: 吴小华, 硕士研究生, 主要从事土壤污染修复研究.

通信作者: 杨志敏, 副教授.

with the increase of the ratio of nHAP to rice straw, and the appropriate ratio was 1 : 20. The Cd removal rates with surface leaching and deep stabilization in three kinds of contaminated soil (Cd contents were 0.58 mg/kg, 0.93 mg/kg and 3.47 mg/kg) were 56.03%, 69.90%, 50.91%, respectively, and the stabilization capacities of Cd were 15.91 mg/kg, 22.34 mg/kg, 154.26 mg/kg, respectively. In addition, the Cd concentration of leachate decreased by 3.00 $\mu\text{g/L}$, 5.59 $\mu\text{g/L}$, 13.08 $\mu\text{g/L}$, respectively. The study showed that the use of the combined leaching-stabilization technology reduced the total amount of Cd and the environmental risk of leachate in deep soil and groundwater.

Key words: cadmium; soil; leaching; stabilization

耕地土壤重金属污染威胁农产品安全和人体健康, 对其开展治理和修复已成为我国“土十条”中迫切的任务之一^[1-3]. 淋洗技术能快速、高效洗脱土壤中的重金属^[4], 可在短时间内修复污染面积广、程度为中轻度的耕地土壤. 然而土壤原位淋洗可能存在下渗液中重金属污染深层土壤和地下水的风险. 因此可考虑在深层土壤预埋稳定化材料对下渗的重金属进行稳定化阻拦^[5-7], 然后将吸附拦截了重金属的材料移出土壤则可实现土壤重金属的分离修复^[8], 这是标本兼治的土壤重金属修复方法. 近年来, 研究者将淋洗-稳定化联合技术主要应用于轻度重金属污染的水稻田和旱地土壤, 但是联合技术中使用的材料较单一, 如淋洗剂酒石酸、乙二胺四乙酸钠、乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸, 稳定化剂硫化钠、氧化钙、羟基磷灰石等, 对土壤扰动较大, 而且其修复效率有待提高^[5-9].

目前常用的土壤淋洗剂中无机淋洗剂效果好但酸性强, 对土壤结构破坏大; 螯合剂价格昂贵且生物降解性差; 表面活性剂不利于后续稳定化; 天然有机酸的淋洗效果好、可生物降解, 是环境友好淋洗剂^[10]. 稳定化材料中生物炭(Biochar)廉价、易得、吸附容量大, 同时纳米羟基磷灰石(nano-hydroxyapatite, nHAP)具有选择性吸附的优点^[11-12]. 为此, 本文以课题组已筛选出的优化组合 0.1 mol/L 柠檬酸 + 0.02 mol/L 氯化铁(CA+FeCl₃)为复合淋洗剂, 以生物炭基纳米羟基磷灰石(nHAP@Biochar)为稳定化材料, 通过土柱模拟试验, 探索表层淋洗-深层稳定化联合对镉(Cd)污染土壤的修复效果, 以为耕地土壤 Cd 污染修复提供理论依据和技术参考.

1 材料与方法

1.1 供试材料

土壤取自国家紫色土肥力与肥料效益监测基地的旱地, 采集 0~20 cm 表层土壤, 风干后剔除植物残体和石块, 研碎并过 20 目尼龙筛. 根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)^[13]限值, 向土壤中添加不同浓度 CdCl₂, 配制成 Cd 含量为低、中、高浓度的污染土壤, 陈化 60 d, 风干后过 20 目尼龙筛备用. 土壤基本理化性质见表 1.

柠檬酸、FeCl₃·6H₂O 购自成都市科龙化工试剂厂; CdCl₂ 购自天津市致远化学试剂有限公司; 纳米羟基磷灰石(nHAP)规格为 60 nm, 购自南京埃普瑞纳米材料有限公司; 水稻秸秆购自重庆市璧山区.

表 1 供试土壤理化性质

污染土壤	Cd/ (mg·kg ⁻¹)	pH	阳离子交换量/ (cmol·kg ⁻¹)	有机质/ (g·kg ⁻¹)	全氮/ (g·kg ⁻¹)	全磷/ (g·kg ⁻¹)	全钾/ (g·kg ⁻¹)
低浓度	0.58	7.41	24.29	34.16	0.89	0.78	14.21
中浓度	0.93	7.41	22.41	30.39	0.84	0.74	13.13
高浓度	3.47	7.42	19.67	29.62	0.75	0.66	12.87

1.2 试验设计

1.2.1 稳定化材料制备

水稻秸秆自然晾干, 粉碎至粒径为 0.5~1 mm, 装袋备用. 分别称取 0, 0.5, 1.0, 2.5, 4.0, 5.0 g 的

nHAP 粉末于 300 mL 去离子水中, 磁力搅拌器搅拌 30 min, 与 50 g 秸秆粉末混合后用六连异步搅拌器搅拌 1 h, 之后放入烘箱 80 °C 烘干. 将上述混合物放入陶瓷坩埚中压实, 在马弗炉中无氧条件下以 600 °C 热解 2 h, 用超纯水洗去灰分, 80 °C 烘干即得到试验所用的复合材料. 材料按 nHAP 与水稻秸秆质量比分别标记为 Biochar、1% nHAP@ Biochar、2% nHAP@ Biochar、5% nHAP@ Biochar、8% nHAP@ Biochar、10% nHAP@ Biochar.

1.2.2 稳定化材料吸附性能试验

称取 0.1 g 的稳定化材料放于 100 mL 离心管中, 分别加入 50 mL 初始浓度为 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液, 在 25 °C、220 r/min 条件下, 恒温震荡 24 h, 经 4 000 r/min 离心 5 min 后, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 测定 Cd^{2+} 浓度.

1.2.3 土柱淋洗试验

采用自主设计装置(图 1), 土柱为内径 8 cm, 高 60 cm 的 PVC 管. 为了防止淋洗时出现侧流现象, 土柱紧贴内壁套一层尼龙网. 土柱自下而上依次填入 5 cm 碎石+细石英砂(阻隔土壤流失)、15 cm 均质未污染土壤、2 cm 稳定化层(5.14 g 稳定化材料)、35 cm 均质污染土壤、3 cm 粗石英砂+滤网(方便均匀施加淋洗剂)^[6], 每装好一层后轻轻敲打外壁使土壤装填均匀, 土壤容重为 1.37 g/cm³. 装置最下方设置漏斗和试剂瓶, 用于承接土柱下渗液. 试验开始前, 去离子水渗洗平衡土柱 24 h, 使其达到饱和, 常温下保持 7 d.

试验处理见表 2, 每个处理 3 次重复, 装置共 36 套.

淋洗剂总体积为 2 L, 分 10 次加入, 待上一次液体完全流净之后, 再添下一次. 淋洗结束后将土壤从土柱中平移推出, 为监控自上而下的不同断面土壤是否在淋洗—稳定化过程中存在明显差异, 将稳定化层上部土壤分 3 层取样, 下部土壤分 2 层取样^[6]. 即整个土柱从上至下分层依次为: 0~3.0 cm(多孔板+粗石英砂+滤网)、3.0~14.6 cm(第 1 层土样)、14.6~26.3 cm(第 2 层土样)、26.3~38.0 cm(第 3 层土样)、38.0~40.0 cm(稳定化层)、40.0~47.5 cm(第 4 层土样)、47.5~55.0 cm(第 5 层土样)、55.0~60.0 cm(碎石+细石英砂).

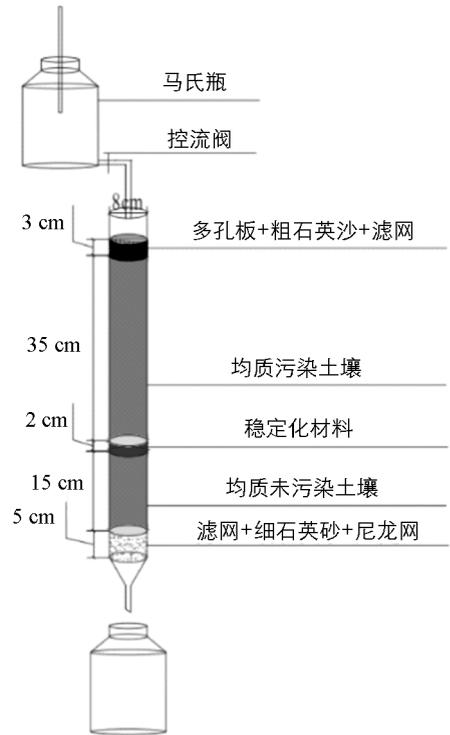


图 1 土柱装置

表 2 试验处理及编号

污染土壤	淋洗剂	稳定化材料	处理编号	污染土壤	淋洗剂	稳定化材料	处理编号
低浓度	去离子水	无	CK-L	中浓度	CA+FeCl ₃	无	M2
低浓度	去离子水	有	L1	中浓度	CA+FeCl ₃	有	M3
低浓度	CA+FeCl ₃	无	L2	高浓度	去离子水	无	CK-H
低浓度	CA+FeCl ₃	有	L3	高浓度	去离子水	有	H1
中浓度	去离子水	无	CK-M	高浓度	CA+FeCl ₃	无	H2
中浓度	去离子水	有	M1	高浓度	CA+FeCl ₃	有	H3

1.3 分析测试方法与表征

土壤 Cd 采用王水+HClO₄ 法消解^[14], 使用火焰原子吸收分光光度计测定(TAS-990 AFG); 下渗液 Cd 采用 HNO₃+HClO₄ 法^[15] 消煮, 使用石墨炉原子吸收分光光度计测定(AA-6880G); 土壤有机质、

氮、磷、钾按照鲁如坤^[14]的方法测定。采用标准物质 GBW07428(GSS-14)监控样品中 Cd 的回收率(95.6%~105.1%)。

材料表征由中科百测公司提供,采用比表面积分析(BET)、扫描电镜(SEM)对 Biochar、nHAP、nHAP@Biochar 的比表面积、形态、晶体微观结构等参数进行表征。

1.4 数据分析方法

吸附试验中稳定化材料对 Cd 的吸附量按下式计算:

$$\text{吸附量}(\text{mg/g}) = \frac{(\text{初始} - \text{吸附平衡时}) \text{溶液中的 } \text{Cd}^{2+} \text{ 浓度}(\text{mg/L}) \times \text{Cd}^{2+} \text{ 溶液体积}(\text{L})}{\text{材料质量}(\text{g})} \quad (1)$$

土柱试验中淋洗剂对第 1、2、3 层土壤 Cd 的去除率按下式计算:

$$\text{去除率}(\%) = \frac{\text{淋洗(前-后)土壤 Cd 含量}(\text{mg/kg})}{\text{淋洗前土壤 Cd 含量}(\text{mg/kg})} \times 100\% \quad (2)$$

土柱试验中稳定化材料对 Cd 的稳定化量按下式计算:

$$\begin{aligned} \text{稳定化量}(\text{mg/kg}) = & \text{被稳定化的 Cd 的总质量}(\mu\text{g}) / \text{稳定化材料质量}(\text{g}) = \\ & [(\text{无-有}) \text{稳定化材料土柱第 4 层土壤 Cd 含量}(\text{mg/kg}) \times \\ & \text{第 4 层土壤质量}(\text{g}) + (\text{无-有}) \text{稳定化材料土柱第 5 层土壤 Cd 含量}(\text{mg/kg}) \times \\ & \text{第 5 层土壤质量}(\text{g}) + (\text{无-有}) \text{稳定化材料土柱下渗液 Cd 浓度}(\mu\text{g/mL}) \times \\ & \text{下渗液体积}(\text{mL})] / \text{稳定化材料质量}(\text{g}) \end{aligned} \quad (3)$$

土柱试验中稳定化材料对 Cd 的稳定化率按下式计算:

$$\begin{aligned} \text{稳定化率}(\%) = & \text{被稳定化的 Cd 的总质量}(\mu\text{g}) / [\text{淋洗(前-后)第 1 层土壤 Cd 含量}(\text{mg/kg}) \times \\ & \text{第 1 层土壤质量}(\text{g}) + \text{淋洗(前-后)第 2 层土壤 Cd 含量}(\text{mg/kg}) \times \\ & \text{第 2 层土壤质量}(\text{g}) + \text{淋洗(前-后)第 3 层土壤 Cd 含量}(\text{mg/kg}) \times \\ & \text{第 3 层土壤质量}(\text{g})] \times 100\% \end{aligned} \quad (4)$$

采用 Microsoft Excel 2010 和 OriginPro 8.5 进行处理数据及图表绘制,采用 SPSS 19.0 进行统计分析,处理间差异显著性分析采用 Duncan(D)检验法。

2 结果与讨论

2.1 稳定化材料配比优选与表征

nHAP 与水稻秸秆混合热解形成的稳定化材料对溶液 Cd^{2+} 的吸附随其比例的提高而增加(图 2)。无 nHAP 存在时, Biochar 热解稳定化材料对 Cd 的吸附在 Cd^{2+} 溶液初始浓度为 200 mg/L 之后趋于平缓。在 Cd^{2+} 初始浓度为 600 mg/L 时, 5%、8%、10% nHAP@Biochar 对 Cd^{2+} 吸附量分别达 119.96 mg/g、121.93 mg/g、125.10 mg/g ($p > 0.05$)。考虑经济成本,以 5% nHAP@Biochar 作为稳定化材料进行土柱试验。

Biochar、nHAP 和 5% nHAP@Biochar 的

比表面积、孔容与孔径见表 3。由表可知,与 Biochar 相比, nHAP@Biochar 比表面积、孔容和孔径均减小,这可能是因为 nHAP 堵住了 Biochar 的空隙;而 nHAP@Biochar 与 nHAP 相比,比表面积和平均孔容有所增加,这可能是因为负载后的 nHAP 团聚性减弱,分散得更均匀。从图 3a 中看出, Biochar 为表面光滑多孔结构,表面有一些光滑的凸起,这有利于重金属的吸附和 nHAP 的负载;从图 3b 中看出, nHAP 呈短棒状结构,粒径小,有团聚现象;而图 3c 中复合材料里的 nHAP 颗粒无明显的形态变化,较均匀的分散在 Biochar 表面和空隙,且 nHAP 团聚现象减弱,表明 nHAP 已成功负载到 Biochar 上。

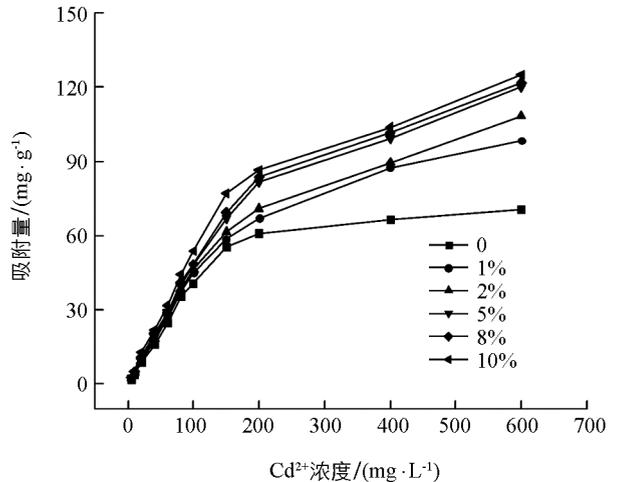


图 2 nHAP 与 Biochar 的比例对 Cd^{2+} 吸附量的影响

表 3 各材料比表面积、孔容与孔径

材 料	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
Biochar	88.06	0.192	44.065
nHAP	65.87	0.019	14.022
5%nHAP@Biochar	82.84	0.156	3.736

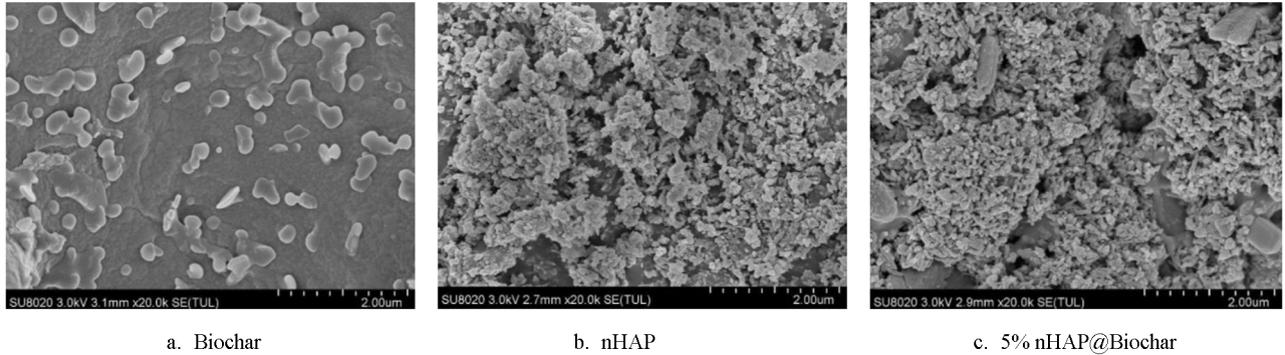
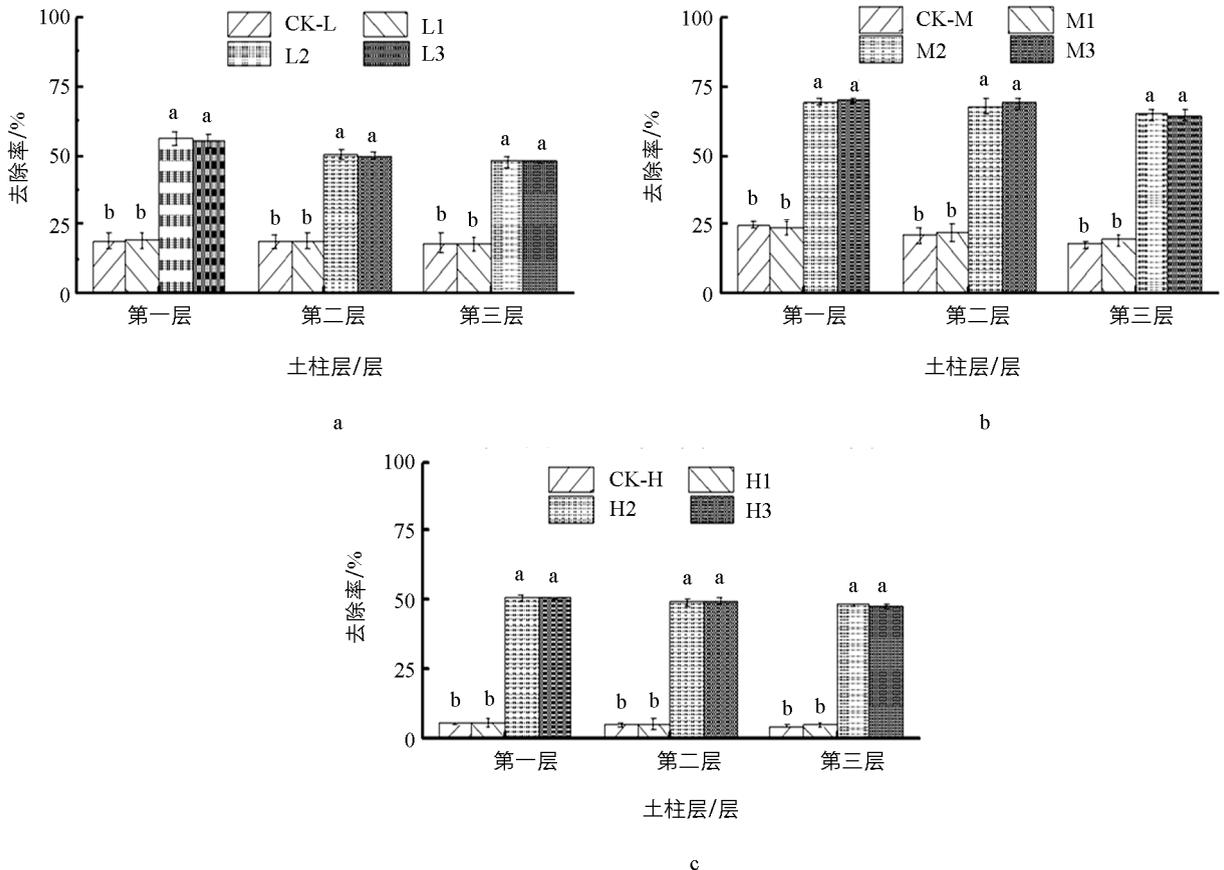


图 3 Biochar、nHAP 和 nHAP@Biochar 的 SEM 图

2.2 淋洗对土壤 Cd 的去除

表层淋洗处理下, 去离子水对 3 种程度污染土壤 Cd 的淋洗去除率均低于 25.00%, 而 $\text{CA} + \text{FeCl}_3$ 对低、中污染土壤 Cd 去除率分别为 56.03%、69.90%, 对 Cd 的去除率提高了 2.5~10.7 倍(图 4)。



不同小写字母表示处理间显著性差异($p < 0.05$), 下同。

图 4 $\text{CA} + \text{FeCl}_3$ 淋洗对土壤 Cd 的去除效果

淋洗后中低污染土壤第 1、2、3 层 Cd 含量均低于 GB 15618-2018 中筛选值(0.3 mg/kg); CA+FeCl₃ 淋洗对高污染土壤的 Cd 去除率为 50.91%, Cd 含量低于 GB 15618-2018 中管制值(2.0 mg/kg). 对比相同污染程度的不同土层发现, Cd 的去除率随土层深度的增加略有降低的趋势.

易龙生等^[16]研究表明, 单一 CA 对土壤 Cd 去除率达 59.5%, 本试验条件下 CA+FeCl₃ 淋洗对土壤 Cd 的去除率可达 69.90%. 可能是复合淋洗剂中 Fe³⁺ 可以促进重金属在土壤颗粒表面的离子交换, 置换出土壤中的 Cd^[17-18]; 此外, Cl⁻ 对 Cd 具有一定的络合能力, 也能阻碍已被解吸的 Cd 与土壤颗粒再次吸附^[19-20]; CA 通过络合作用将 Cd²⁺ 从土壤中溶解出来^[21]、降低土壤对 Cd²⁺ 的吸附几率^[22], 促进土壤 Cd 的淋洗.

与对照相比, CA+FeCl₃ 淋洗能够显著提高对土壤 Cd 的去除率, 降低污染土壤 Cd 含量, 有效修复表层污染土壤. 本试验条件下, CA+FeCl₃ 淋洗后, 中、低浓度污染土壤第 1、2、3 层 Cd 含量低于筛选值, 所以 CA+FeCl₃ 淋洗适用于中低 Cd 污染土壤, 而高浓度污染土壤可能需要多次淋洗修复方能达标. CA+FeCl₃ 对高污染土壤的 Cd 去除率小于低、中污染土壤, 可能与淋洗剂的淋洗作用达到饱和有关. 而且随着土层深度的增加, 淋洗能力逐渐消耗, Cd 的去除率降低.

2.3 稳定化材料对土壤 Cd 的吸持

Biochar 孔隙率高、比表面积大, 具有丰富的含氧官能团, 能通过物理吸附或表面络合来吸附溶液中的 Cd²⁺^[23-24]; nHAP 表面大量的羟基基团对 Cd²⁺ 具有吸附效果, 其表面的 Ca²⁺ 也可通过离子交换作用被 Cd²⁺ 代替以此来沉淀 Cd²⁺, 而 Biochar 的存在又可有效地分散 nHAP 颗粒, 避免其团聚现象, 从而在少量 nHAP 的添加条件下能够有效提高 nHAP@Biochar 吸附性能^[25-26]. 材料稳定化量和稳定化率可以反映对 Cd 的稳定化能力和效果(图 5). CA+

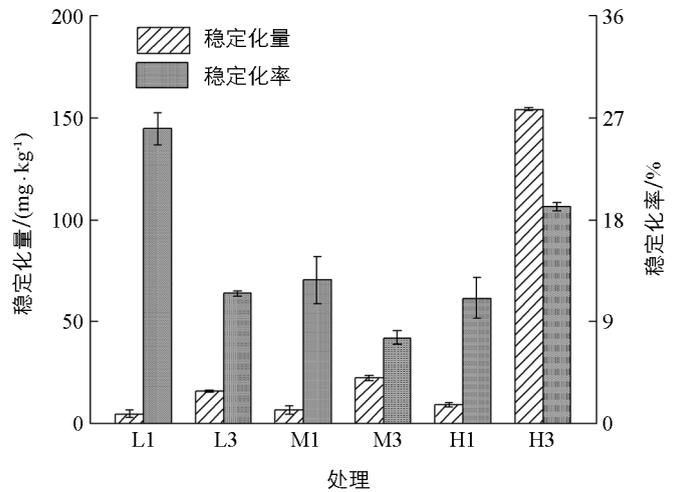


图 5 5% nHAP@Biochar 对 Cd 稳定化量及稳定化率的影响

FeCl₃ 淋洗后, L3、M3、H3 处理中 5% nHAP@Biochar 对 Cd 稳定化量分别达到 15.91 mg/kg、22.34 mg/kg、154.26 mg/kg, 对 Cd 稳定化率达 11.49%、7.58%、19.14%. 结果显示, 土壤 Cd 淋洗量越大, 5% nHAP@Biochar 对土壤下渗液中 Cd 的稳定化量越大. 稳定化率表现为 L1>M1>H1、H3>L3>M3, 可能是材料对 Cd 稳定化的能力随稳定化量增加而趋于饱和, 所以表现为 M3 中 Cd 稳定化率较低; 表层土壤污染程度高, 淋洗出的 Cd 可与 nHAP 中的 PO₄³⁻ 形成更多稳定的磷酸盐沉淀^[27-28], 达到一定程度后易形成堵塞效果, 对 Cd 具有阻隔作用, 因而表现为 H3 中稳定化率最高.

2.4 稳定化材料对土壤 Cd 下渗的削减

用未添加与添加稳定化材料处理间下渗液 Cd 浓度差值表示稳定化材料对 Cd 下渗的阻隔削减作用(图 6). 去离子水淋洗下, 与未添加相比, 添加 5% nHAP@Biochar 使 L1、M1、H1 3 个处理 10 次下渗液 Cd 浓度降低 0.31~0.49 μg/L, 最后一次的下渗液浓度分别降至 1.11 μg/L、1.20 μg/L、1.32 μg/L. CA+FeCl₃ 处理下, 未添加 5% nHAP@Biochar 的 L2、M2、H2 下渗液 Cd 的浓度范围为 5.14~5.97 μg/L、8.12~11.82 μg/L、21.21~22.89 μg/L, 添加 5% nHAP@Biochar 使 L3、M3、H3 下渗液 Cd 浓度平均降低 3.00 μg/L、5.59 μg/L、13.08 μg/L, 最后一次下渗液 Cd 浓度分别降至

2.97 $\mu\text{g/L}$ 、5.14 $\mu\text{g/L}$ 、12.08 $\mu\text{g/L}$ 。

同时, 考虑了此联合技术对下方土壤 Cd 含量的影响。低中污染程度土壤经过淋洗—稳定化修复后, 第 4、5 层土壤 Cd 含量为 0.20~0.29 mg/kg, 低于 GB 15618-2018 标准中的筛选值; 高污染程度土壤经过淋洗—稳定化修复后, 第 4、5 层土壤 Cd 含量为 1.74~1.80 mg/kg, 低于 GB 15618-2018 标准中的管制值。

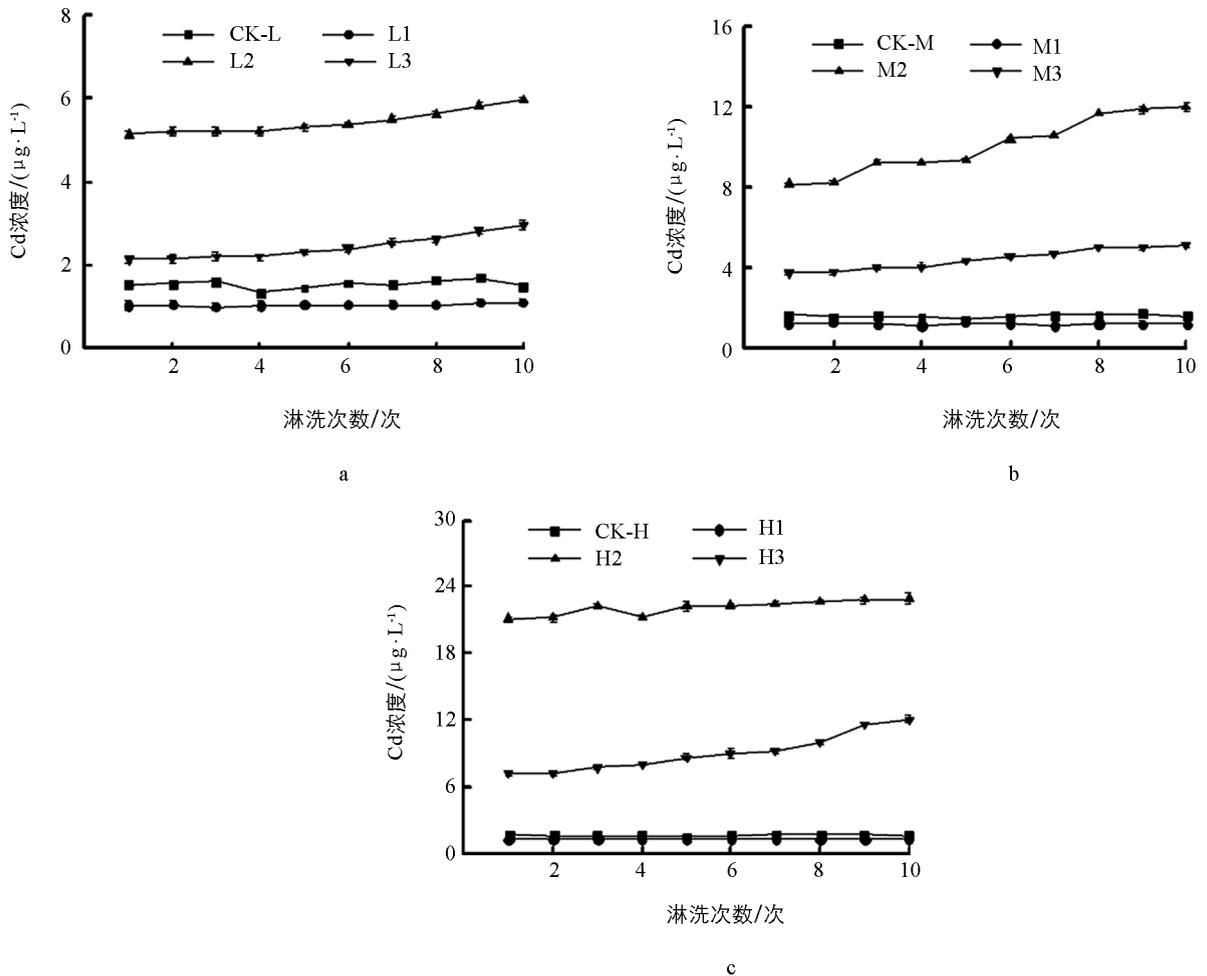


图 6 5% nHAP@Biochar 对土柱下渗液中 Cd 浓度的影响

试验结果表明, 表层淋洗—深层稳定化联合修复能够在降低耕层土壤 Cd 含量的同时阻隔淋洗下的 Cd 向深层迁移, 从而降低对耕层下方土水的污染风险。低、中浓度污染土壤下渗液中 Cd 的浓度分别达到了《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)^[29] 的 III、IV 级标准。试验中每个土柱 5% nHAP@Biochar 用量为 5.14 g, 在实际应用中可通过增加稳定化材料用量或减缓淋洗剂加入时的流速, 以此提高对 Cd 的稳定化量和稳定化率^[7]。

2.5 淋洗对土壤理化性质的影响

相比常规无机化学淋洗剂, 本研究中所用复合淋洗剂生物可降解性较好、性质温和^[6], 但其酸性仍可能对土壤环境造成影响。淋洗后土壤 pH 与阳离子交换量有不同程度的降低, 低、中、高浓度污染土壤的有机质损失分别为 40.19%、29.22%、35.45%, 全氮损失分别为 25.84%、23.19%、19.56%, 全磷损失为 39.74%、39.19%、36.45%, 全钾损失为 9.99%、14.89%、11.75% (表 4)。结果表明复合淋洗剂对土壤氮、磷、钾造成了不同的损失, 与柏宏成^[30] 的研究结果相似。淋洗对土壤磷的损失总体最大, 可能是土壤铁锰氧化物被有机酸破坏, 与其大量结合的磷被淋失, 从而使土壤中磷含量降低较多^[31]。根据土壤变化情况, 联合修复后, 可以考虑施用碱性肥料及土壤调理剂改善理化性质。

表 4 修复后表层土壤理化性质

污染土壤	Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH	阳离子交换量/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	有机质/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全氮/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全磷/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全钾/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
低浓度	0.26 ± 0.06	5.66 ± 0.5	20.31 ± 1.1	20.43 ± 1.3	0.66 ± 0.03	0.47 ± 0.04	12.79 ± 0.07
中浓度	0.28 ± 0.02	5.78 ± 0.7	17.24 ± 0.8	21.51 ± 1.1	0.65 ± 0.02	0.45 ± 0.07	11.17 ± 0.09
高浓度	1.71 ± 0.05	5.53 ± 0.5	16.31 ± 0.7	19.12 ± 0.4	0.60 ± 0.05	0.42 ± 0.01	11.36 ± 0.07

3 结论

(1) 考虑经济成本,以 5% nHAP@Biochar 作为稳定化材料配比较适宜,其对 Cd^{2+} 初始浓度为 600 mg/L 的溶液吸附量可达 119.96 mg/g.

(2) 基于 nHAP@Biochar 稳定化的淋洗技术能有效修复低中高强度的 Cd 污染耕地土壤,对 Cd 的淋洗率分别为 56.03%、69.90%、50.91%;对 Cd 的稳定化量分别为 15.91 mg/kg、22.34 mg/kg、154.26 mg/kg;使下渗液中 Cd 浓度分别降低 3.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.59 $\mu\text{g/L}$ 、13.08 $\mu\text{g/L}$.

(3) 淋洗修复后,中、低浓度污染土壤的 Cd 含量低于筛选值;高浓度污染土壤的 Cd 含量低于管制值.表层淋洗导致耕层土壤养分有一定的流失.

参考文献:

- [1] YANG QQ, LI Z Y, LU X N, et al. A Review of Soil Heavy Metal Pollution from Industrial and Agricultural Regions in China: Pollution and Risk Assessment [J]. Science of the Total Environment, 2018, 642: 690-700.
- [2] 熊仕娟,邢丹,王永平,等.辣椒产地土壤重金属潜在生态风险评价——以贵州省百宜镇为例 [J].西南大学学报(自然科学版),2018,40(11):1-9.
- [3] 李蕙岚,孙道进.恩格斯生态自然观及其当代启示 [J].西南大学学报(社会科学版),2020,46(3):38-45.
- [4] 高双全.重金属污染农田土壤的淋洗修复研究及大田试验应用 [D].广州:华南理工大学,2020.
- [5] 杨子予,杨志敏,陈玉成,等.菜地土壤镉的表层淋洗-深层固化联合修复研究 [J].农业环境科学学报,2020,39(2):275-281.
- [6] 李燕燕.菜地土壤铅镉污染的原位淋洗-固化修复研究 [D].重庆:西南大学,2015.
- [7] 卫泽斌,郭晓方,吴启堂.化学淋洗和深层土壤固定联合技术修复重金属污染土壤 [J].农业环境科学学报,2010,29(2):407-408.
- [8] 王明新,张金永,肖扬,等. EGTA 淋洗和 KH_2PO_4 钝化联合修复重金属污染土壤 [J].环境化学,2019,38(10):2366-2375.
- [9] 易廷辉,李燕燕,代勇,等.重庆市菜地土壤镉污染的原位表层淋洗-深层固化修复研究 [J].西南师范大学学报(自然科学版),2017,42(11):124-129.
- [10] 王博.不同有机酸对石灰性土壤镉修复效应的研究 [D].石河子:石河子大学,2019.
- [11] ZHOU C L, WANG X Y, WANG Y W, et al. The Sorption of Single- and Multi-Heavy Metals in Aqueous Solution using Enhanced nano-Hydroxyapatite Assisted with Ultrasonic [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(3): 105240.
- [12] EI-NAGAR D A, MASSOUD AS A, ISMAIL S H. Removal of Some Heavy Metals and Fungicides from Aqueous Solutions using Nano-Hydroxyapatite, Nano-Bentonite and Nanocomposite [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(11): 7695-7706.
- [13] 生态环境部,国家市场监督管理总局.土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行):GB 15618-2018 [S].北京:

中国环境出版社,2018.

- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京:中国农业科学技术出版社,2000.
- [15] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法金属指标:GB/T 5750.6-2006 [S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [16] 易龙生,王文燕,陶冶,等. 有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究 [J]. 农业环境科学学报,2013,32(4):701-707.
- [17] 罗希,林莉,李青云,等. 镉污染稻田土壤土柱淋洗修复研究 [J]. 长江科学院院报,2017,34(6):24-28,34.
- [18] 李玉姣. 有机酸和无机盐复合淋洗修复 Cd、Pb 污染农田土壤的研究 [D]. 南京:南京农业大学,2015.
- [19] 陈春乐,王果,王裙玮. 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.
- [20] MAKINO T, TAKANO H, KAMIYA T, et al. Restoration of Cadmium-contaminated Paddy Soils by Washing with Ferric Chloride: Cd Extraction Mechanism and Bench-scale Verification [J]. Chemosphere, 2008, 70(6): 1035-1043.
- [21] XIAO M, WU F C. A Review of Environmental Characteristics and Effects of Low-molecular Weight Organic Acids in the Surface ecosystem [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(5): 935-954.
- [22] 徐卫红,黄河,王爱华,等. 根系分泌物对土壤重金属活化及其机理研究进展 [J]. 生态环境,2006,15(1):184-189.
- [23] 黄连喜,魏岚,刘晓文,等. 生物炭对土壤-植物体系中铅镉迁移累积的影响 [J]. 农业环境科学学报,2020,39(10):2205-2216.
- [24] 魏忠平,朱永乐,赵楚峒,等. 生物炭吸附重金属机理及其应用技术研究进展 [J]. 土壤通报,2020,51(3):741-747.
- [25] 张连科,王洋,王维大,等. 生物炭负载纳米羟基磷灰石复合材料的制备及对铅离子的吸附特性 [J]. 化工进展,2018,37(9):3492-3501.
- [26] 邢金峰,仓龙,葛礼强,等. 纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污染土壤的稳定性研究 [J]. 农业环境科学学报,2016,35(7):1271-1277.
- [27] CUI H B, ZHOU J, ZHAO Q G, et al. Fractions of Cu, Cd, and Enzyme Activities in a Contaminated Soil as Affected by Applications of Micro-andNanohydroxyapatite [J]. Journal of Soils and Sediments, 2013, 13(4): 742-752.
- [28] YANG Z H, LIANG L F, YANG W C, et al. Simultaneous Immobilization of Cadmium and Lead in Contaminated Soils by Hybrid Bio-nanocomposites of Fungal Hyphae and Nano-hydroxyapatites [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(12): 11970-11980.
- [29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准:GB/T 14848-2017 [S]. 北京:中国环境科学出版社,2017.
- [30] 柏宏成. 低分子有机酸、腐殖酸对土壤镉污染淋洗修复研究 [D]. 成都:四川农业大学,2015.
- [31] 章爱群,贺立源,赵会娥,等. 有机酸对土壤无机态磷转化和速效磷的影响 [J]. 生态学报,2009,29(8):4061-4069.

责任编辑 包颖