

东北某污染场地土壤砷稳定化效果研究

欧成浩, 苏燕, 田楚琪, 管秀静, 姜绍元, 王坚, 党秀丽

引用本文:

欧成浩, 苏燕, 田楚琪, 管秀静, 姜绍元, 王坚, 党秀丽. 东北某污染场地土壤砷稳定化效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(11): 2464–2471.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1307>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

模拟酸雨对铅锌冶炼废渣重金属释放及生物毒性的影响

李晓涵, 吴永贵, 刘明凤, 兰美燕

农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2504–2514 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0440>

水泥-生石灰对铬污染土固化效果及微观孔隙特征的影响

原奇, 申向东, 薛慧君, 李根峰, 熊路, 邹欲晓

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1141–1148 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1418>

酸雨对含磷物质钝化修复的农田土壤磷流失的影响

张锦路, 吴春发, 张宇, 王翀, 傅赵聪

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1897–1903 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0223>

螯合剂对不同磷源的释磷效应研究

刘石磊, 王祺, 樊秉乾, 张强, 陈清

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1895–1902 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1673>

低分子有机酸去除猪粪中铜锌的效率研究

舒美惠, 张世熔, 王贵胤, 钟钦梅, 徐小逊, 李婷

农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2349–2355 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0607>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

欧成浩, 苏燕, 田楚琪, 等. 东北某污染场地土壤砷稳定化效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(11): 2464–2471.

OU C H, SU Y, TIAN C Q, et al. Arsenic stabilization in soil of development land in northeast China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(11): 2464–2471.

东北某污染场地土壤砷稳定化效果研究

欧成浩^{1,2}, 苏燕², 田楚琪¹, 管秀静¹, 姜绍元¹, 王坚², 党秀丽^{1*}

(1. 沈阳农业大学土地与环境学院, 土肥高效利用国家工程研究中心, 农业农村部东北耕地保育重点实验室, 沈阳 110866; 2. 沈阳环境科学研究院, 沈阳 110167)

摘要:为评估不同环境条件对场地土壤砷(As)稳定化效果的影响, 采用不同添加量的FeCl₃(Fe/As物质的量比分别为2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1)对辽宁省某冶炼厂As污染场地土壤进行修复, 通过测定As的浸出浓度和赋存形态筛选稳定化效果最佳的FeCl₃添加量; 采用不同pH和不同液固比浸提稳定化后的土壤, 通过测定As的浸出浓度研究不同环境条件下FeCl₃对As稳定化效果的影响。结果表明: 与未加FeCl₃相比, 各添加处理As浸出浓度降低了84.9%~92.8% ($P<0.05$), Fe/As物质的量比为6:1时As的浸出浓度最小, 稳定效果最好。FeCl₃添加促进了As由活性较高的非专性吸附态和专性吸附态向活性较低的残渣态转化, 有效态As含量降低了6.9%~8.4%。与酸性浸提相比, 中性及碱性浸提条件下As的浸出浓度明显升高; 浸提溶液pH为4时As的浸出浓度最低, pH为13时As的浸出浓度最高, 二者相比As的浸出浓度增加了584.4%。与较高液固比浸提相比, 较低的液固比浸提增加了As的浸出浓度 ($P<0.05$); 液固比为20:1时As的浸出浓度最低, 浸出率最大, 液固比为1:1时As的浸出浓度最高, 浸出率最低。研究表明, FeCl₃可通过改变场地土壤中As的赋存形态有效降低As的浸出浓度, 碱性和低液固比浸提增大了稳定化后土壤中As的环境风险。建议根据修复后场地土壤面临的实际环境选择相应的pH和液固比进行浸提, 以安全评价As污染场地的稳定化效果及环境风险。

关键词:砷; 浸出浓度; 赋存形态; 稳定化; 场地土壤

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)11-2464-08 doi:10.11654/jaes.2022-1307

Arsenic stabilization in soil of development land in northeast China

OU Chenghao^{1,2}, SU Yan², TIAN Chuqi¹, GUAN Xiujing¹, JIANG Shaoyuan¹, WANG Jian², DANG Xiuli^{1*}

(1. College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, National Engineering Research Center for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources, Key Laboratory of Arable Land Conservation in Northeast China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shenyang 110866, China; 2. Shenyang Institute of Environmental Sciences, Shenyang 110167, China)

Abstract: To evaluate the effects of various environmental conditions on the stabilization of As in soil of development land, FeCl₃ with different additions (Fe/As molar ratio 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, and 8:1, respectively) was added to stabilize As in contaminated soil at a smelting plant in Liaoning Province. The suitable amount of FeCl₃ for stabilization was selected by measuring the leaching concentrations and fractions of As. The effects of FeCl₃ addition on As stabilization under the various environmental conditions were assessed by measuring the leaching concentration of As in stabilized soil with different pH levels and different liquid-solid ratios. The results showed that compared with no FeCl₃ addition, the leaching concentration of As decreased by 84.9%–92.8% among FeCl₃ addition treatments ($P<0.05$), and the minimum leaching concentration of As occurred under the treatment of Fe/As at a molar ratio of 6:1, and the stabilization effect was the best. The addition of FeCl₃ promoted the transformation of As from the nonspecific adsorption state and specific

收稿日期: 2022-12-30 录用日期: 2023-03-06

作者简介: 欧成浩(1996—), 男, 安徽亳州人, 硕士研究生, 从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: och_24@163.com

*通信作者: 党秀丽 E-mail: dxi@syau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1806400, 2017YFD0801103)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2020YFC1806400, 2017YFD0801103)

adsorption state with high activity to the residual state with low activity, and the available As content decreased by 6.9%–8.4%. The leaching concentration of As under neutral and alkaline extraction conditions increased significantly, compared to those under the acidic extraction conditions. The leaching concentration of As was the lowest when the pH of the extraction solution was 4, and it was the highest at a pH of 13; the leaching concentration of As increased by 584.4%, comparing the two conditions. The leaching concentration of As increased significantly ($P<0.05$) under the lower liquid–solid ratio of the extraction system, compared to the higher liquid–solid ratio of the extraction system. The leaching concentration of As was the lowest and the leaching rate was the largest when the liquid–solid ratio of the extraction system was 20:1, while the leaching concentration of As was the highest and the leaching rate was the lowest when the liquid–solid ratio of the extraction system was 1:1. The results showed that FeCl_3 addition can effectively reduce the leaching concentration of As by changing the As fractions in soil of development land, and the alkaline and the lower liquid–solid ratio of extraction system increase the environmental risk of As in stabilized soil. It is thus recommended to select the corresponding pH and liquid–solid ratio for an extraction system according to the actual soil environment so as to safely evaluate the stabilization effect and the environmental risk of As in soil of development land.

Keywords: arsenic; leaching concentration; fraction; stabilization; site soil

近年来,随着我国产业结构的调整,大量工业企业搬迁或关闭。东北地区作为我国重要的工业基地,有许多搬迁或关闭后遗留的污染场地土壤^[1]。辽宁省某冶炼厂为一家关停企业,该冶炼厂土壤存在严重的As污染。As是一种具有强毒性的致癌性类金属,过多的As进入体会严重危害人体健康^[2]。因此,修复该As污染场地及后续修复效果评估十分重要。稳定化修复是我国常用的土壤污染修复技术之一,具有效率高、见效快且经济可行的优点^[3]。As污染土壤修复材料有含铁物质、含硫物质、钙盐等,由于铁砷之间有较强的亲和力^[4],含铁材料修复As污染土壤的研究越来越被重视^[5]。含铁材料可分为铁(氢)氧化物、铁盐、(纳米)零价铁和含铁工业副产品^[6]。铁(氢)氧化物中针铁矿和水铁矿对As的稳定化率在80%左右^[7–8];田宝虎等^[9]研究发现,铁盐类材料中 FeCl_3 对As的稳定化效果最好,稳定化率可达90%以上,胡立琼等^[10]研究发现 FeCl_3 对As的稳定化率达96.3%;(纳米)零价铁虽稳定化效果较好且具有长期稳定性,但经济成本较高,所以不适用于大规模土壤修复^[6];含铁工业副产品也具有较好的As污染修复效果,但实际应用中可能会向土壤引入其他污染物^[11]。含铁材料可通过吸附和络合作用以及沉淀/共沉淀作用稳定土壤中的As^[6],改变As的赋存形态,达到降低其环境风险的目的。含铁材料对As的稳定效果会受到环境条件的影响,如所处环境pH、土壤水分条件、土壤中的共存离子等^[11–13]。

目前,稳定化效果评估多采用振荡浸出试验,如TCLP^[14]、SPLP^[15]、硫酸硝酸法(HJ/T 299—2007)、醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300—2007),其以固定的pH和液固比浸提,通过测定稳定化前后浸出液中污染物浓

度,模拟特定场景下污染物的浸出毒性^[16]。实际中,由于各地土壤性质及气候条件不同,修复后的土壤会面临不同的pH和水分条件,因此上述方法不能全面评估不同情境下被修复土壤的环境风险^[17]。2013年,美国国家环保局提出了浸出环境评估框架(Leaching environmental assessment framework, LEAF), LEAF中的不同pH平行浸出方法^[18]和不同液固比平行浸出方法^[19]可较好地评估修复后土壤在变化的环境条件下污染物的浸出,以反映不同条件下的稳定化效果。由于该方法操作较为繁琐,其在国内已有的稳定化效果评估中的应用还鲜有报道^[16]。

因此,本研究以辽宁省某冶炼厂As污染场地土壤为研究对象,通过室内稳定化培养试验,基于前人研究成果,选用 FeCl_3 作为稳定剂,通过TCLP法研究 FeCl_3 对As污染场地土壤的稳定化效果,采用LEAF方法评估修复后的土壤在不同pH和液固比条件下As的浸出毒性,研究 FeCl_3 在不同pH和水分条件对As的稳定化效果,全面反映 FeCl_3 稳定化后As污染场地土壤的环境风险,以期As污染场地土壤的稳定化修复及其效果评估提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤取自辽宁省海城市某冶炼厂。该工厂长期工业冶炼导致大量污染物进入土壤,造成土壤中As严重超标。土样取自污染场地表层10–20 cm处。将采集的土样在自然条件下风干,剔除其中的石块和植物残体后研磨过2 mm筛。经分析测定,供试土壤pH为7.9,土壤中As全量为 $2\,236.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。供试稳定化材料化学试剂六水合氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自

天津市恒兴化学试剂公司。

1.2 试验设计

1.2.1 稳定化培养试验

准确称取8份过2 mm筛的500 g土样分别置于容积为1 L的聚乙烯容器中,FeCl₃设置7个添加水平,按照Fe/As物质的量比分别为2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1和8:1,各处理组对应编号依次为T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8。同时以不添加FeCl₃的处理组作为空白对照,编号为T1,每个处理重复3次。将每个处理对应的FeCl₃配制成溶液均匀加入污染土壤中,自然条件下培养30 d,培养期间通过称质量的方法补充去离子水以保持土壤含水率在33%左右。培养结束后取出土壤样品,自然风干后测定土壤pH、As的浸出毒性及形态。通过测定As的浸出浓度,筛选稳定化效果最好的处理组,进行不同pH和不同液固比浸提试验。

1.2.2 TCLP法

参考美国国家环保局的TCLP法^[14]:量取5.7 mL冰醋酸用蒸馏水稀释至1 L,配制成pH为(2.88±0.05)的浸提剂。取1.0 g待测土壤于50 mL离心管中,按照液固比20:1添加20 mL浸提剂于离心管中。将离心管放置于翻转振荡器中,以30 r·min⁻¹的转速室温振荡20 h。振荡结束后,将离心管放入离心机中,3 800 r·min⁻¹离心10 min,离心结束后将上清液倒入100 mL容量瓶中。再加入20 mL去离子水分两次洗涤离心管并以相同转速、时间离心,取离心后的上清液过0.45 μm滤膜,测定溶液中As的浓度。

1.2.3 不同pH浸提试验和不同液固比浸提试验

该部分试验设计参考LEAF中的多pH平行浸出方法^[18]和不同液固比平行浸出方法^[19]。

(1)不同pH浸提试验

该试验主要考虑短期内不同浸提pH对As浸出效果的影响,试验设计pH为2.0、4.0、5.5、7.0、8.0、9.0、10.5、12.0和13.0,各pH代表意义见表1。准确称取9份40 g稳定化处理后的风干土样于广口瓶中,按液固比10:1向广口瓶中加入400 mL蒸馏水。使用2 mol·L⁻¹的HNO₃溶液和1 mol·L⁻¹的KOH溶液调节混合液pH至各设置水平(表1),各处理均重复3次。将初次调节好的样品放入翻转振荡器中振荡10 min,测定振荡后混合体系pH,若pH发生变化,继续用HNO₃和KOH溶液调节,直至混合液pH再次达到目标值,以保证浸提过程中pH不发生变化。将调节好pH的样品固定在翻转振荡器中,翻转振荡48 h(30 r·min⁻¹)。将振荡结束后的样品放于离心机中离心15

表1 pH设置水平及其代表意义^[18]

Table 1 Setting level of pH and its representative significance^[18]

序号 Order number	pH	代表意义 Representative significance
1	2.0±0.5	极酸性条件下的浸出试验,表征污染物总量或有效含量
2	4.0±0.5	代表一般静态浸出方法下的pH
3	5.5±0.5	典型工业固体废弃物填埋场景条件下的pH范围
4	7.0±0.5	中性条件下的浸出,大量含氧根离子浸出
5	8.0±0.5	浸出液中易产生碳酸盐的一般临界点
6	9.0±0.5	浸出液中易产生大量阳离子的两性特征污染物的下临界点
7	10.5±0.5	替代pH
8	12.0±0.5	浸出液中易产生两性特征污染物的上临界点
9	13.0±0.5	极端碱性条件下的浸出试验

min(4 000 r·min⁻¹),取离心后的上清液过0.45 μm滤膜,然后进行As浓度的测定。试验分别设置3组空白样品,分别为去离子水、2 mol·L⁻¹的HNO₃溶液和1 mol·L⁻¹的KOH溶液。

(2)不同液固比浸提试验

本试验液固比设置5个水平,分别为20:1、10:1、5:1、2:1、1:1(mL:g),每个处理均重复3次。称取1.0 g土样于50 mL离心管中,加入去离子水,使每组处理的液固比满足上述条件。将添加去离子水后的样品放于翻转振荡器中,以30 r·min⁻¹翻转振荡48 h,将振荡结束后的样品放置于离心机中离心15 min(4 000 r·min⁻¹),取离心后的上清液过0.45 μm滤膜,过滤后的液体进行As浓度的测定。

1.3 测定项目及方法

土壤pH采用pH计测定(水土比2.5:1)^[20]。土壤中As全量和浸出浓度的测定均采用原子荧光法,使用仪器为氢化物发生-原子荧光仪(型号AFS-993,北京吉天仪器公司),仪器检出限为0.02 μg·L⁻¹,标准曲线相关系数为0.999 8,方法回收率为94.18%~100.80%,符合质量控制标准。

土壤中As的各种赋存形态采用Wenzel连续提取法进行测定^[21],Wenzel等把As在土壤中的形态分为5种:非专性吸附态(F1)、专性吸附态(F2)、无定形和弱结晶铁铝或铁锰水氧化物结合态(F3)、弱结晶铁铝或铁锰水氧化物结合态(F4)和残渣态(F5)。利用原子荧光法测定各形态As含量,其中残渣态As含量通过总量减去其他各形态含量求得。

1.4 数据处理

采用Excel 2010和SPSS 25.0进行相关数据的计

算、统计和处理,数据均以平均值 $\pm$ 标准差表示。通过Duncan多重比较法进行单因素方差分析,利用Origin 2020软件绘图。

As浸出率(R_L ,%)的计算公式为:

$$R_L = C \times R_{LS} / C_0 \quad (1)$$

式中: C 为浸出液中As浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; R_{LS} 为液固比, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_0 为土壤As总量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同FeCl₃添加水平对土壤pH的影响

与T1处理相比,各添加FeCl₃处理土壤pH显著降低,且土壤pH随着FeCl₃用量的增加总体呈现不断降低的趋势(图1)。其中T8处理pH降幅最大,降低了0.27个单位,T2处理降幅最小,降低了0.15个单位,T3和T4、T6和T7两组处理间均无显著差异。谢正苗等^[22]发现,土壤pH在4.0~6.5范围时有利于土壤As的稳定,Fe/As物质的量比为6:1时土壤pH降至5.91,在有利于土壤As稳定的范围内。FeCl₃进入土壤后水解释放H⁺,改变了土壤的酸碱性^[23],土壤pH的降低可促进土壤中矿物的解吸,使土壤中的黏粒、氧化物等表面电荷发生变化,同时还会加速土壤有机物的分解,产生大分子量的有机质,增加土壤中的有机质含量^[24]。

2.2 不同FeCl₃添加水平对As浸出浓度的影响

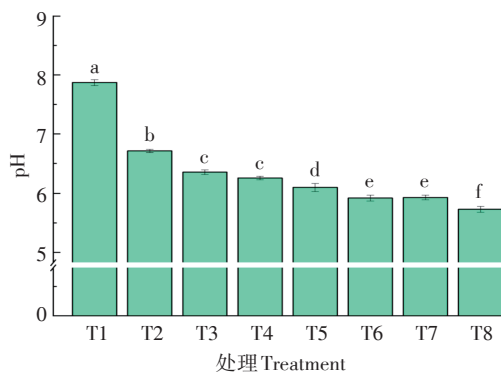
TCLP可用于检测土壤中As的稳定性,是表现稳定剂稳定化效果的手段之一^[25]。利用TCLP测定不同FeCl₃添加量对As浸出浓度的影响,结果如图2所示。与T1处理相比,添加FeCl₃显著降低了As的浸出浓度,且随着FeCl₃用量的增加As的浸出浓度逐渐降

低。其中,T6、T7和T8处理As浸出浓度最低且差异不显著,As的浸出浓度降幅分别为92.8%、92.1%和92.3%,T2和T3处理降幅最小且差异不显著。当Fe/As物质的量比低于6:1时,FeCl₃用量的增加会显著降低As的浸出浓度,之后随着FeCl₃用量的增加,As的浸出浓度变化不显著。卢聪等^[26]研究发现Fe/As物质的量比为6:1时,As的稳定化效果最好,本研究结果与其一致。黄永炳等^[27]研究发现FeCl₃稳定As时添加铁含量过多并不会提高稳定化效果,并且过多的铁加入土壤后会溶出,造成二次污染。因此,Fe/As物质的量比为6:1时对该污染场地中的As稳定化效果最佳,经济成本最低且不会造成二次污染。

添加FeCl₃增加了土壤中Fe含量,其生成的铁氧化物或氢氧化物表面的OH⁻、OH₂等基团可被As取代从而对土壤中游离态的As产生吸附作用,生成难溶的砷铁矿物或砷酸铁沉淀^[28];本试验结果表明添加FeCl₃降低了土壤的pH,导致土壤中带正电荷的土壤胶体增加,从而对砷酸根离子的吸附量也增加^[29]。土壤中的As也可直接与加入FeCl₃后土壤中形成的游离铁离子结合,生成难溶的铁砷化合物沉淀^[30]。

2.3 不同FeCl₃添加水平对土壤As赋存形态的影响

土壤中As的毒性及环境行为与其赋存形态直接相关^[31]。非专性吸附态和专性吸附态的As在土壤中的迁移性较强,其生物毒性和环境危害较大,被当作有效态^[32]。图3为不同FeCl₃处理对土壤As赋存形态的影响。T1处理土壤中As主要以残渣态(40.5%)和弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态(39.3%)存在,其次是有效态(10.8%),无定形和弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态占比最少(9.4%)。As有效态含量占比随着FeCl₃用量的增加而逐渐降低,与T1相比,



不同字母表示不同处理间差异显著($P < 0.05$)。下同。

Different lowercase letters indicate significant differences among different treatments ($P < 0.05$). The same below.

图1 添加FeCl₃对土壤pH的影响

Figure 1 Effects of FeCl₃ addition on pH of soil

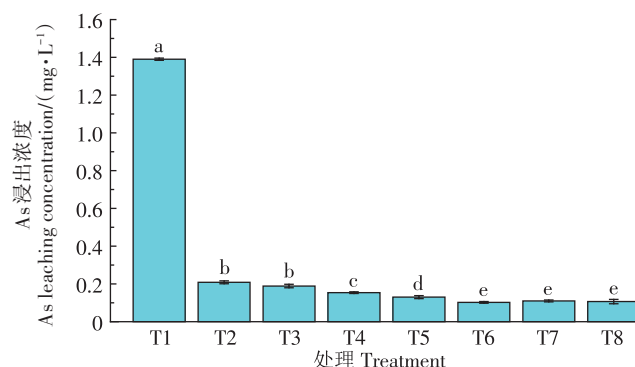


图2 添加FeCl₃对土壤As浸出浓度的影响

Figure 2 Effects of FeCl₃ addition on As leaching concentration in soil

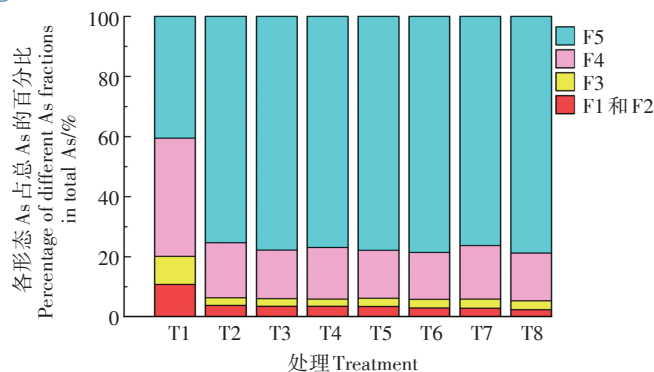
图3 添加FeCl₃对土壤各形态As含量占比的影响

Figure 3 Effects of FeCl₃ on the proportion of different fractions of As in total As in soil

T2~T8 处理使有效态 As 含量占比分别降至 3.9%、3.6%、3.6%、3.4%、3.0%、2.9% 和 2.4%。与 T1 相比, 添加 FeCl₃ 后 As 的残渣态占比均有不同程度的增加。同时, 添加 FeCl₃ 后无定形和弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态以及弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态 As 的占比均显著降低。向土壤中添加 FeCl₃ 促进了 As 从有效态、无定形和弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态、弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态向残渣态的转化。

有效态 As 的活性最强, 具有较高的移动性和毒性, 残渣态最稳定, 其他形态活性较低, 但某些条件下会发生转化^[33]。加入 FeCl₃ 后形成的铁化合物可以与土壤中的 As 发生专性吸附, 砷酸根离子可与铁化合物中的羟基或水合基置换, 从而将 As 固定在铁化合物中, 形成稳定性较高的螯合物^[34]。Fe³⁺ 可以与土壤中的 As 形成 FeAsO₄·H₂O 或次级难氧化态矿物^[35], 从而将土壤中活性较高的 As 向更稳定的形态转化。

2.4 不同 pH 浸提条件对 FeCl₃ 稳定 As 的影响

pH 可以影响 As 的浸出, 修复后的土壤会面临不同 pH 环境。不同 pH 条件可以精确反映 pH 的变化对浸出效果的影响^[36]。由 2.2 部分 As 的浸出浓度 (图 2) 可知, T6 处理时 As 的稳定化效果最好, 因此选择该处理土壤进行不同 pH 浸出试验, 评价 pH 对 FeCl₃ 稳定 As 效果的影响。如图 4 所示, 随着浸提体系 pH 的增加, As 的浸出浓度整体呈现出先降低后升高的趋势。浸提 pH 为 4.0 时 As 的浸出浓度最低, 为 0.045 mg·L⁻¹, 浸提 pH 为 5.5、7.0、8.0 和 9.0 的 4 个处理 As 的浸出浓度差异不显著。浸提液 pH 大于 9.0 时, As 的浸出浓度显著增加, 浸提 pH 升至 13.0 时, As 的浸出浓度达到最高, 为 0.308 mg·L⁻¹。

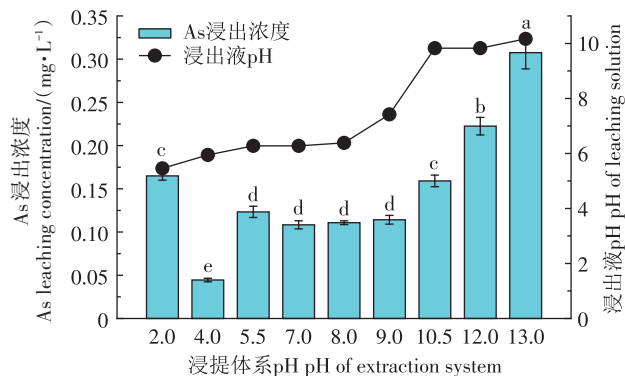


图4 不同pH浸提对浸出液中As浓度和pH的影响

Figure 4 Effects of different pH of extraction system on the As concentration and pH of the leaching solution

试验结果表明, 土壤中的 As 在一般静态浸出方法下的 pH (pH 为 4.0) 时稳定性较好, 不易被浸出; 当浸提体系的 pH 在 5.5~9.0 范围内时 As 的浸出浓度保持在较为稳定的水平。稳定化土壤在 pH 为 13.0 的浸提条件下, FeCl₃ 的稳定化效果会被破坏, 导致 As 大量浸出。在浸提体系中砷酸根离子带负电荷^[37], 当浸提体系 pH 为酸性时, 体系中的土壤胶体表面多带正电荷, 因此对砷酸根离子产生吸附作用; 碱性浸提体系中土壤胶体表面带负电荷, 且随着 pH 的升高, 土壤胶体表面负电荷增加, 两者之间排斥力增大, 同时碱性体系中过多的 OH⁻ 会与砷酸根离子争夺吸附点位, 还会使土壤中 As 的专性吸附介质 (铁氧化物) 与 OH⁻ 反应溶解^[38], 所以碱性浸提条件下 As 的浸出浓度较高。浸提体系 pH 为 2.0 时会使 FeCl₃ 形成的专性吸附物质 (铁氧化物、氢氧化物) 因溶解而减少, 从而降低对土壤中砷酸根的吸附作用^[39], 导致 As 的浸出浓度较其他酸性浸提下时偏高; 同时, 土壤中的 As 在强酸性条件下会形成砷酸, 进一步促进 As 的浸出^[38]。上述两种原因可能导致 As 的浸出浓度在浸提 pH 为 2.0 时显著高于其他酸性浸提条件。浸提 pH 为 2.0 时, 被溶解的专性吸附介质形成的部分铁离子与砷酸根反应生成砷酸铁, 浸提 pH 为 12.0 和 13.0 时溶液中大量的 OH⁻ 会影响上述过程^[40-41], 从而导致强碱性浸提时 As 的浸出浓度高于强酸性浸提。目前多采用酸性浸提条件对 As 稳定化效果进行评估, 而稳定化后的土壤常面临不同的 pH 环境。因此, 对 As 污染场地稳定化修复效果的评估建议根据修复后土壤所处的实际环境来选择相应的浸提体系 pH, 以安全评估修复后 As 的环境风险。

经过不同 pH 浸提后, 浸出液的 pH 变化如图 4 所

示。从图4可知,浸出液的pH随着浸提pH的升高而升高。浸提pH为2.0时,浸出液pH最低,为5.46,当浸提pH为4.0~8.0时,浸出液pH维持在5.95~6.38,变化幅度较小;随着浸提pH的继续升高,浸出液pH也显著升高,浸提pH为13.0时,浸出液pH达到最大,为10.17。试验结果表明,较碱性浸提条件,酸性浸提条件可以使浸出液pH保持在稳定的范围内,修复后的土壤具有一定的酸缓冲能力,但碱缓冲能力较弱。

2.5 不同液固比浸提对FeCl₃稳定As效果的影响

不同液固比浸提可以反映修复后土壤中As在不同的水分条件下As的浸出,本试验以T6处理组的土壤为研究对象,经过不同液固比浸提后,As的浸出浓度和浸出率如图5所示。由图5可知,As的浸出浓度随着液固比的升高而逐渐降低。液固比为1:1时,As的浸出浓度最大(0.042 mg·L⁻¹),之后随着液固比的升高As的浸出浓度显著降低,液固比为10:1和20:1时,As的浸出浓度降至最低(0.019 7 mg·L⁻¹和0.017 5 mg·L⁻¹)且两者差异不显著。As的浸出率随液固比的增加而升高,液固比为1:1时As的浸出率为1.89%,当液固比升至20:1时,As的浸出率升至最大,为15.65%。

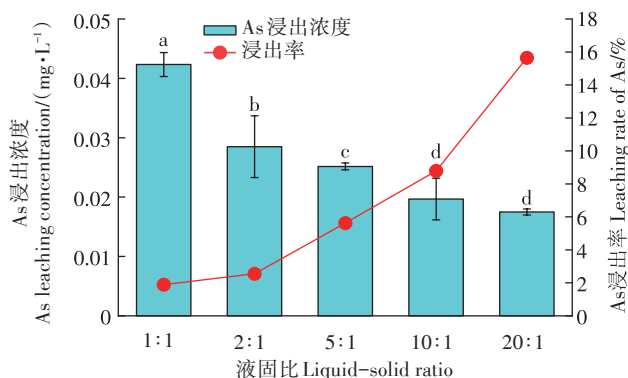


图5 不同液固比对土壤As浸出浓度和浸出率的影响

Figure 5 Effects of different liquid-solid ratios on the leaching concentration and leaching rate of As in soil

有研究发现,高液固比浸提可以给修复土壤提供更为充足的土壤水分,这可能会使FeCl₃形成的相关矿物上的吸附点位与浸提体系中的As有更多的接触机会,从而增强吸附作用,表现为高液固比浸提条件下As的浸出浓度较低^[41]。同时,高液固比浸提体系中的As可能处于不饱和状态,这导致As的浸出率增加;浸提液固比较小时,浸提体系中的As可能存在过饱和状态,重金属As浸出浓度较高,但浸出率较低,较低的液固比浸提条件可能会由于吸附或共离子效

应而降低重金属As的浸出率^[38]。试验结果表明,不同水分条件下As的浸出浓度和浸出率不同。实际修复后的土壤会面临不同的水分条件,因此在评价场地As的稳定化效果时建议增加适应实际环境水分条件的液固比浸出测试,以全面反映场地土壤的稳定化修复效果及环境风险。

本文研究了不同浸提条件下FeCl₃对场地土壤As的稳定效果,但未考虑修复效果的长期有效性,以及冻融、干湿交替等环境胁迫作用对稳定效果的影响。在今后的研究中应开展长期试验和环境胁迫试验,以全面评估FeCl₃对场地土壤中As的稳定效果。虽然在场地土壤中FeCl₃具有稳定As的效果,但FeCl₃的加入降低了土壤pH,增加了土壤中的铁和氯化物,土壤中氯化物的增加可能会对植物产生毒害作用^[42]。因此,对于FeCl₃修复农田土壤As污染的适宜用量及其修复后的土壤安全利用还有待研究。

3 结论

(1)施加FeCl₃可以促进场地土壤中有效态As向残渣态转化,稳定污染土壤中的As,降低土壤pH。Fe/As物质的量比为6:1时,As的浸出浓度降幅最大,与不加FeCl₃相比降低了92.8%,降低污染场地土壤中As环境风险的效果最好。

(2)稳定化后的场地土壤具有一定的酸碱缓冲能力,碱性浸提相比于酸性浸提促进了As的浸出,增大了As的环境风险,建议使用适合修复场地的pH浸提试验来评价稳定化后土壤中As的环境风险。

(3)液固比较低时As的浸出浓度较高,浸出率较低,液固比较高时As的浸出浓度较低,浸出率较高。建议根据修复场地的实际水分条件,选择相应的液固比浸提条件来反映稳定化修复后土壤中As的环境风险。

参考文献:

- [1] 刘晓慧. 实施土壤保护构建土壤安全[N]. 中国矿业报, 2015-10-29 (6版). LIU X H. Implement soil protection and build soil safety[N]. China Mining News, 2015-10-29(6th Edition).
- [2] SINHA D, PRASAD P. Health effects inflicted by chronic low-level arsenic contamination in groundwater: a global public health challenge [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2019, 40(1): 87-131.
- [3] 姜成名. 不同生物质制备的生物炭及其在红壤铅镉稳定化中的应用[D]. 南昌:南昌大学, 2017. JIANG C M. Preparation of biochar from different biomass and application to stabilization of Pb & Cd in red soil[D]. Nanchang: Nanchang University, 2017.
- [4] 王鑫. 亚铁盐对固废/土壤中重金属的稳定化作用及机理研究[D].

- 武汉:华中科技大学, 2018. WANG X. Stabilization treatment of heavy metal contaminated solid wastes/soils by ferrous salt[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [5] 唐彬, 邱亚群, 胡立琼, 等. 含铁材料修复砷污染土壤的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(12): 3692-3695, 3729. TANG B, QIU Y Q, HU L Q, et al. Research advances of remedying arsenic-contaminated soil by iron-containing material[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2014, 42(12): 3692-3695, 3729.
- [6] 吴和秋, 侯钦宣, 张英. 含铁介质用于修复砷污染土壤研究综述[J]. 中国土壤与肥料, 2018(2): 13-21, 66. WU H Q, HOU Q X, ZHANG Y. Review of remedying arsenic-contaminated soil by iron-containing material[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2018(2): 13-21, 66.
- [7] BAGHERIFAM S, LAKZIAN A, FOTOVAT A, et al. *In situ* stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: bioaccessibility, bioavailability and speciation studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273: 247-252.
- [8] DOHERTY S J, TIGHE M K, WILSON S C. Evaluation of amendments to reduce arsenic and antimony leaching from co-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 208-217.
- [9] 田宝虎, 李昌武, 陈威, 等. 基于层次分析法的含砷废渣固化/稳定化药剂筛选及应用[J]. 湖南有色金属, 2019, 35(4): 55-60. TIAN B H, LI C W, CHEN W, et al. Selection of solidification/stabilization reagents for arsenic-containing waste residue based on analytic hierarchy process[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2019, 35(4): 55-60.
- [10] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 含铁材料对污染水稻土中砷的稳定化效果[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1599-1604. HU L Q, ZENG M, LEI M, et al. Stabilization effects of iron-containing materials on arsenic in contaminated paddy soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(4): 1599-1604.
- [11] KO M S, KIM J Y, BANG S, et al. Stabilization of the As-contaminated soil from the metal mining areas in Korea[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(1): 143-149.
- [12] OCIŃSKI D, JACUKOWICZ-SOBALA I, MAZUR P, et al. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water: characterization of physicochemical properties and adsorption studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294: 210-221.
- [13] KOCAR B D, HERBEL M J, TUFANO K J, et al. Contrasting effects of dissimilatory iron(III) and arsenic(V) reduction on arsenic retention and transport[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21): 6715-6721.
- [14] US EPA. Method 1311 Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)[S]. Washington DC: US EPA, 1986.
- [15] US EPA. Method 1312 Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP)[S]. Washington DC: US EPA, 1994.
- [16] 常春英, 曹浩轩, 陶亮, 等. 固化/稳定化修复后土壤重金属稳定性及再活化研究进展[J]. 土壤, 2021, 53(4): 682-691. CHANG C Y, CAO H X, TAO L, et al. Advances on heavy metal stability and reactivation for soil after solidification/stabilization remediation[J]. *Soils*, 2021, 53(4): 682-691.
- [17] RAHMAN I M M, BEGUM Z A, SAWAI H. Chapter 6 Solidification/stabilization: a remedial option for metal-contaminated soils[M]//HI-ROSHI H, ISMAIL M M R, MOHAMMAD A R. Environmental remediation technologies for metal-contaminated soils, Springer, Japan, 2016: 125-146.
- [18] US EPA. Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure[S]. Washington DC: US EPA, 2013.
- [19] US EPA. Liquid-solid partitioning as a function of liquid-to-solid ratio in solid materials using a parallel batch procedure[S]. Washington DC: US EPA, 2013.
- [20] 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. LU R K. Agriculture chemical analysis methods of soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [21] WENZEL W W, KIRCHBAUMER N, PROHASKA T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2): 309-323.
- [22] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡[J]. 环境科学进展, 1998(1): 23-28. XIE Z M, HUANG C Y, HE Z L. Chemical equilibrium of arsenic in soil[J]. *Advances in Environmental Science*, 1998(1): 23-28.
- [23] 陈欣园, 作彦卿. 不同化学淋洗剂对复合重金属污染土壤的修复机理[J]. 环境工程学报, 2018, 12(10): 2845-2854. CHEN X Y, WU Y Q. Remediation mechanism of multi-heavy metal contaminated soil by using different chemical washing agents[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(10): 2845-2854.
- [24] WANG A S, ANGLE J S, CHANEY R L, et al. Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*[J]. *Plant and Soil*, 2006, 281(1/2): 325-337.
- [25] 张美一, 潘纲. 稳定化的零价 Fe, FeS, Fe₃O₄ 纳米颗粒在土壤中的固砷作用机理[J]. 科学通报, 2009, 54(23): 3637-3644. ZHANG M Y, PAN G. Immobilization of arsenic in soils by stabilized nanoscale zero-valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe₃O₄) particles[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(23): 3637-3644.
- [26] 卢聪, 李青青, 罗启仕, 等. 场地土壤中有效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. LU C, LI Q Q, LUO Q S, et al. Stabilization treatment of available arsenic in contaminated soils and mechanism studies[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(2): 298-304.
- [27] 黄永炳, 董婧, 王丽丽, 等. 除砷锰矿的稳定化处置研究[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(9): 128-132. HUANG Y B, DONG J, WANG L L, et al. Stabilization treatment of manganese ore for arsenic removal[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2013, 35(9): 128-132.
- [28] 赵慧敏. 铁盐-生石灰对砷污染土壤固定/稳定化处理技术研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2010. ZHAO H M. Study on solidification/stabilization technology of arsenic contaminated soils using molybdenum and quicklime[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2010.
- [29] 孙媛媛. 几种调理剂对土壤砷形态及生物有效性的影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011. SUN Y Y. Studies of effectiveness of

- several amendments on arsenic speciation and bio-availability[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- [30] 韦璐阳. 钙、镁、铁对土壤砷污染的治理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2005. WEI L Y. Study on prevention and control of arsenic toxicity by calcium, magnesium and iron[D]. Nanning: Guangxi University, 2005.
- [31] ZHANG G X, GUO X F, ZHAO Z H, et al. Effects of biochar on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218:513-522.
- [32] 杨世杰, 唐冰培, 王代长, 等. 硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3553-3563. YANG S J, TANG B P, WANG D Z, et al. Influence of sulfur on the bioavailability of arsenic uptake by rice (*Oryza. sativa* L.) and its speciation in soil[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9): 3553-3563.
- [33] 胡艳美, 吕金朔, 孙维兵, 等. 施锰微肥对镉污染土壤中玉米生长及镉吸收分配的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1635-1643. HU Y M, LÜ J S, SUN W B, et al. Effects of manganese application on the growth, cadmium uptake and cadmium distribution of maize in cadmium contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(8): 1635-1643.
- [34] 王欣, 钟松雄, 陈志良, 等. 厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2911-2918. WANG X, ZHONG S X, CHEN Z L, et al. Effect of iron on the release of arsenic in flooded paddy soils[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6): 2911-2918.
- [35] CARLSON L, BIGHAM J M, SCHWARTZMAN U, et al. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 1712-1719.
- [36] 张琢, 李发生, 王梅, 等. 基于用途和风险的重金属污染土壤稳定化修复后评估体系探讨[J]. 环境工程技术学报, 2015, 5(6): 509-518. ZHANG Z, LI F S, WANG M, et al. Thinking on assessment framework of stabilization effect for heavy metals contaminated soil based on disposal scenarios and risks[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2015, 5(6): 509-518.
- [37] 陈静, 王学军, 朱立军. pH对砷在贵州红壤中的吸附的影响[J]. 土壤, 2004(2): 211-214. CHEN J, WANG X J, ZHU L J. Effect of pH on adsorption and transformation of arsenic in red soil in Guizhou[J]. *Soils*, 2004(2): 211-214.
- [38] 陶志超, 周新涛, 罗中秋, 等. 含砷废渣水泥固化/稳定化技术研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(9): 132-136, 143. TAO Z C, ZHOU X T, LUO Z Q, et al. Progress on the solidification/immobilization of arsenic-bearing waste cement[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(9): 132-136, 143.
- [39] 刘锋, 王琪, 黄启飞, 等. 固体废物浸出毒性浸出方法标准研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(6): 9-15. LIU F, WANG Q, HUANG Q F, et al. Study on the standard methods of leaching toxicity of solid waste[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(6): 9-15.
- [40] 刘辉利, 梁美娜, 朱义年, 等. 氢氧化铁对砷的吸附与沉淀机理[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 1011-1020. LIU H L, LIANG M N, ZHU Y N, et al. The adsorption of arsenic by ferric hydroxide and its precipitation mechanism[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2009, 29(5): 1011-1020.
- [41] 石荣, 贾永锋, 王承智. 土壤矿物质吸附砷的研究进展[J]. 土壤通报, 2007(3): 584-589. SHI R, JIA Y F, WANG C Z. A review of arsenic adsorption onto mineral constitutions in the soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007(3): 584-589.
- [42] 王艳春, 白雪薇, 李芳. 氯盐融雪剂对城市道路绿化带土壤性状的影响[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(11): 59-63. WANG Y C, BAI X W, LI F. Effect of snow melt agent containing chloride-salt on soil chemical characters of urban road greenbelt[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(11): 59-63.

(责任编辑:李丹)