

土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201801038 中图分类号 X53 文献标识码 A

罗涛, 李取生, 陈惠君, 等. 6种低分子有机酸对针铁矿、蒙脱石和生物炭中结合态Cd活化效果的对比[J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 2047-2055.

LUO Tao, LI Qusheng, CHEN Huijun, et al. Comparison of activation effects of six kinds of low molecular weight organic acids on Cd bound to goethite, montmorillonite and biochar [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(7): 2047-2055.

6种低分子有机酸对针铁矿、蒙脱石和生物炭中结合态Cd活化效果的对比

罗涛^{1,2}, 李取生^{1,2,*}, 陈惠君^{1,2}, 方皓^{1,2}, 魏佳^{1,2}

1. 暨南大学环境学院, 广州 510632

2. 广东省环境污染控制与修复材料中心, 广州 510632

第一作者: 罗涛(1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境修复技术与应用. E-mail: 1203683211@qq.com

* 通信作者, E-mail: liqusheng@21cn.com

摘要 选择3种常用的土壤重金属稳定介质针铁矿、蒙脱石和生物炭, 首先通过吸附实验使其对Cd达到吸附平衡(8、16和4h), 并通过氯化镁洗脱获得稳定结合的Cd(2.52、0.93和1.04 mg·g⁻¹)。随后分别用柠檬酸、苹果酸、马来酸、酒石酸、草酸、琥珀酸6种常见的植物根际低分子有机酸进行结合态Cd活化实验, 测定活化率和活化量, 对比活化效果。结果表明, 6种低分子有机酸对针铁矿、蒙脱石、生物炭中结合态Cd的活化效果随浓度的增加而增加, 其中柠檬酸的活化作用最大, 其次为草酸, 其余4种酸的活化效果差异不显著。柠檬酸随浓度增加, 其对Cd活化率的线性增长率最高, 在针铁矿、蒙脱石、生物炭中分别为1.74%、4.71%、2.12%。在250 μmol·L⁻¹时, 柠檬酸对针铁矿、蒙脱石、生物炭3种材料中Cd的活化率分别达到4.2%、11.0%、5.6%。对比研究表明, 针铁矿吸附Cd效率高且稳定, 蒙脱石吸附Cd效率低且易于被低分子有机酸活化。

关键词 结合态镉; 低分子有机酸; 针铁矿; 蒙脱石; 生物炭; 重金属修复

土壤重金属污染治理与修复已经成为我国环境保护领域面临的重大挑战之一。重金属镉(Cd)是人体的非必需元素, 在自然界中含量很低。但随着我国工业化的发展, Cd被广泛应用于电镀、化工、电子、金属冶炼等行业。其生产排放的Cd对人体和生态系统健康带来了极大的危害, 长期受高剂量的Cd暴露的影响会对人的肾功能产生严重危害, 进一步损伤骨骼和血液系统。污染排放导致的农田土壤中Cd累积, 在农作物中富集, 是Cd危害人群健康的主要途径, 因而加强受Cd污染的农田土壤修复迫在眉睫。我国土壤修复起步比较晚, 相应的修复技术还有待完善。在实际中, 采取添加钝化剂、淋洗等化学修复手段最为常见。

原位钝化修复技术主要通过对待修复土壤进行理化性质以及污染状况进行技术分析以后, 采用吸附、共沉淀、氧化还原、离子交换等化学方法, 从而改变各类重金属在土壤中的赋存形态, 达到稳定化的效果, 防止重金属的迁移以及被植物吸收的可能性^[1]。目前, 国内外使用较多的钝化剂有: 1) 天然材料, 如黏土矿物蒙脱石、高岭石等^[2]; 2) 人工合成的具有良好吸附性质的金属氧化物, 如针铁矿、氧化锰、硫酸亚铁等^[3]; 3) 生物材料及改性剂, 如生物炭、果壳炭、骨炭等^[4-5]; 4) 石灰石、碳酸钙、硅酸盐等^[6-7]。但这些改良剂并非永久性固定土壤中重金属, 大多数修复后的土壤都会重新使用, 如用于种植新的作物。而研究表明植物根际分泌物, 尤其是有机酸等能够活化土壤中不同形

收稿日期: 2018-01-05; 录用日期: 2018-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41673094); 广东省科技计划项目(2016A020221015, 2017A010105005)

态的重金属。因此,低分子有机酸对土壤中经过稳定化处理的重金属的活化是值得研究和关注的问题,同时也是评价土壤修复药剂性能的重要指标。

重金属污染土壤的化学淋洗也是处理污染场地的重要技术之一。通过淋洗能将重金属从土壤中转移到淋洗液中,收集后集中处理。目前常用的淋洗剂包括螯合剂、无机盐、低分子有机酸等^[8-10]。针铁矿、蒙脱石等作为土壤中的常见组成部分,对多种重金属(Cd、Pb等)具有较大的吸附作用,能够固定土壤中部分形态的Cd,而不同类型低分子有机酸淋洗剂对土壤中重金属的去除效果也不同,同时还与土壤中Cd的形态有关。

本研究通过对比多种低分子有机酸对不同土壤修复剂稳定结合态Cd的活化作用,为化学修复后的土壤是否能够重新使用提供重要的参考信息以及检测方法,并根据土壤的组成成分,选择合适种类的低分子有机酸作为淋洗试剂,也可为低分子有机酸淋洗修复Cd污染土壤提供理论指导。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂与仪器

6种低分子有机酸(柠檬酸、苹果酸、马来酸、L-酒石酸、草酸、琥珀酸,分析纯;硝酸,优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司),乙二胺四乙酸和用于制备针铁矿的四水氯化亚铁(分析纯,天津市大茂化学试剂厂),高纯蒙脱石(纯度>97%,内蒙古爱牧化工有限公司),生物炭(果壳原料,江苏溧阳市德胜活性炭厂),氢氟酸、硝酸钠、亚硝酸钠、乙醇、氨水、六水氯化镁、氢氧化钾、氢氧化钠、九水硝酸铁、四水硝酸镉、六甲基四胺(分析纯,广州化学试剂厂),透析袋(7 cm直径,截留分子量14 000 Da,索莱宝公司)。

原子吸收分光光度计(PE/900T,铂金埃尔默),X-射线衍射仪(XD-2,北京普析通用仪器有限责任公司),微波消解仪(Mars 5, CEM corporation),电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 2000DV,铂金埃尔默),电感耦合等离子体质谱联用仪(XS ERIES2, Thermo),低速离心机(KDC-40,科大创新股份有限公司),平板开放式翻转式振荡器(GGC-D,北京国环高科研究院),自动电位滴定仪(PHS-3C,上海雷磁仪器厂)。

1.2 吸附 Cd 材料制备

1.2.1 针铁矿制备及表征

称取150 g分析纯 $\text{Fe} \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,加入装有1 500 mL水的2 L的塑料烧杯中,于塑料烧杯中加入磁力搅拌器,以760 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度搅拌,置于室温下。用碱式滴定管控制流速,向溶液中逐滴($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)加入 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液,直至溶液 $\text{pH} = 12$,盖严烧杯,将烧杯置于 60°C 的恒温条件下沉淀老化5 d;将所得的絮状沉淀放入透析袋中透析5 d,每天换水2次。最后从透析袋中取得沉淀物,经冷冻干燥后,用玛瑙研钵研磨过0.25 mm筛,保存于干净的塑料瓶当中(确保透析液电导小于 $10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,每批可制得针铁矿30 g)。

采用X-射线衍射仪对制备的针铁矿进行表征分析,实验条件:Cu靶、电压36 kV、电流20 mA。对照JCPDS卡片(2002)29-0713(Geothite, $\alpha\text{-FeOOH}$),发现针铁矿在(020)、(110)、(130)、(111)、(221)和(151)等晶面对应的特征峰均在样品峰中出现,峰形较为尖锐,表明结晶度良好(图1),物相检索结果表明其优越因子(FOM)值为2.8,ROUT等^[11]也有同样的结果,表明合成为针铁矿。

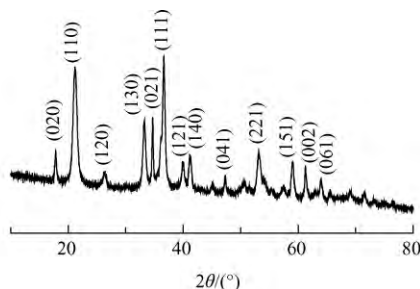


图1 针铁矿 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of goethite

1.2.2 吸附平衡时间的确定

称取1g针铁矿(蒙脱石和活性炭用相同方法)18份,在25℃温度条件下,加入40mL的1mmol·L⁻¹的硝酸镉溶液,分别于1、2、4、8、16、24h取混合液样品(每组3个平行),将悬浊液于6000r·min⁻¹的转速下离心10min,过0.45μm滤头,测定溶液中Cd的浓度,作出吸附动力学曲线,确定吸附平衡时间。已有研究^[12]表明,吸附剂对Cd的吸附量在开始阶段迅速增加,为快速反应阶段,此阶段内的吸附量可占平衡吸附量的90%~95%。因而本研究所使用的吸附平衡时间主要为趋于饱和状态的时间,保证吸附剂吸附的Cd的量足以进行后续的有机酸活化研究。结果表明,针铁矿、蒙脱石和活性炭对Cd的吸附分别在8、16和4h处达到吸附平衡。

1.2.3 批量吸附和氯化镁洗脱

准确称取针铁矿、蒙脱石、活性炭各4份,每份40g,分别加入2L白色塑料试剂瓶中,向瓶中加入1600mL浓度为1mmol·L⁻¹的硝酸镉溶液,将白色试剂瓶置于翻转式振荡器中,以90r·min⁻¹的转速振荡反应16h,反应结束后,静置,倒去上清液,用水洗去残留液中的Cd。其后,采用Tessier连续提取法中的第1步提取方法,用氯化镁(1mol·L⁻¹,pH=7)洗脱3种介质,进一步除去物理吸附态的Cd(洗脱率分别为30%、74.5%和74.4%)。最后,采用真空干燥的方式获得Cd吸附平衡的针铁矿和蒙脱石,采用80℃烘干的方式获得Cd吸附平衡的生物炭。用氯化镁洗脱后的针铁矿/蒙脱石/活性炭中Cd的含量分别为2.52、0.93和1.04mg·g⁻¹。

1.3 低分子有机酸对不同吸附Cd材料的活化实验

1.3.1 活化时间的确定

分别称取21份0.2g经氯化镁洗脱后的针铁矿(蒙脱石和活性炭用相同的方法)于50mL离心管中,加入20mL200μmol·L⁻¹的柠檬酸溶液,将离心管置于翻转式振荡器中,转速设定为90r·min⁻¹(参照国家固体废物浸出液的标准方案),设定7个反应时间组,每组3个平行,分别于1、2、4、8、16、24、48h取上清液样品,于6000r·min⁻¹的转速下离心10min,过0.45μm的滤膜,测定滤液中Cd的含量,确定针铁矿、蒙脱石和活性炭的活化平衡时间分别为16、8和8h。

1.3.2 批量活化实验

柠檬酸、苹果酸、马来酸、酒石酸、草酸、琥珀酸是6种常见的根际分泌低分子有机酸。基于实测苋菜根际低分子有机酸浓度值,土壤中氧化物质量分数按1%计算,故设定活化所用低分子有机酸浓度梯度为10、50、100、150、200、250μmol·L⁻¹,同时添加6个水空白实验。共称取114份经过氯化镁洗脱后的针铁矿(蒙脱石和活性炭用相同的方法)0.2g于50mL离心管中,分别向其中加入上述6个浓度梯度的6种低分子有机酸20mL,每个浓度设置3个平行。然后将离心管置于90r·min⁻¹的翻转式振荡器上振荡反应24h(保证完全活化平衡),取下离心管,将离心管置于8000r·min⁻¹的离心机中离心20min,过0.45μm的尼龙滤膜,收集滤液,测定溶液中的Cd浓度。

1.4 Cd测定方法

1) 经低分子有机酸活化后滤液中的Cd浓度测定。按比例在样品中加入硝酸溶液(样品:硝酸=20:1)置于电热板上加热消解,在不沸腾的情况下,缓慢加热至接近蒸干。取下冷却,反复进行这一过程,直至溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后,加入硝酸和去离子水,置电热板上继续加热使残渣溶解。冷却后,用去离子水定容至原取样体积,使溶液中硝酸的体积分数保持为1%,摇匀,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

2) 氯化镁洗脱后各介质中Cd的含量测定。按照USEPA 3050建议的消煮方法以及国家标准对土壤前处理的相关方法和标准对样品进行前处理,称取0.2g(精确至0.0002g)洗脱后的固体(针铁矿、蒙脱石和生物炭)样品,置于50mL聚四氟乙烯坩埚中,加入8mL优级纯的浓硝酸,然后加

入 2 mL 氢氟酸, 冷消解近 12 h, 再使用程序升温 90 °C, 30 min; 140 °C, 30 min; 180 °C, 240 min。取出坩埚, 稀释至 25 mL, 用电感耦合等离子体质谱仪测定。

1.5 质量控制及保证

市购活性炭经过水洗 2 次除去部分杂质, 经过干燥后使用。实验过程中采用的容器和材料均避免使用金属材料以避免背景污染和交叉污染。每批实验设置 3 个平行样, 保证重现性。每批 Cd 浓度分析样品至少分析 2 个加标回收样, 样品数量小于 10 个时, 至少做 1 个加标回收样, 并将加标回收率控制在 70%~125% 之间。

1.6 数据分析方法

用 Excel 2013 进行数据处理, 使用 Origin 9.0 绘制图形。

本研究中每组实验都设置了 3 个平行来监测实验结果的平行性。数据分析表明, 93% 的数据标准偏差都在 ±10% 以内, 重现性较高, 故在结果和讨论部分的数据均为平均值。

Cd 活化率用以下公式计算:

$$R_{Cd} = A_i/M_i$$

式中: R_{Cd} 为 Cd 活化率, %; A_i 为低分子有机酸活化的 i 介质中 Cd 质量分数, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; M_i 为 i 介质中 Cd 质量分数, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

在计算线性增长率时, 首先对 3 种介质结合态 Cd 活化率随低分子有机酸浓度增加而获得的数值进行线性拟合, 得到线性拟合方程: $Y = aX + b$ 。式中: a 为线性增长率, %; b 为线性拟合方程的截距。线性增长率可以量化结合态 Cd 活化率随低分子有机酸浓度增加的增长趋势。

2 结果与讨论

2.1 低分子有机酸不同结构对结合态 Cd 的活化效果对比分析

研究中 6 种低分子有机酸在不同浓度下对针铁矿、蒙脱石和生物炭中结合态 Cd 的活化率如图 2 所示。可以看出, 在 3 种不同介质中, 柠檬酸的活化效率均为最高, 且明显高于其他酸; 其次是草酸, 而苹果酸、马来酸、酒石酸和琥珀酸的差异不大。这表明 6 种低分子有机酸对结合态 Cd 的活化效果, 其整体趋势与结合态 Cd 所处的介质无明显相关性。

从分子结构 (见表 1) 看, 6 种低分子有机酸均为多元羧酸 ($-\text{COOH}$), 部分酸还带有羟基 ($-\text{OH}$)。研究表明, 有机酸对重金属的配合作用主要是溶液中解离的羧酸根离子 ($-\text{COO}^-$)。柠檬酸为三元羧酸, 其在溶液中的存在形式除柠檬酸分子外, 另有 3 种解离形态 (K_a) 分别为带 1 个、2 个、3 个负电荷的柠檬酸根离子, 这使得柠檬酸具有更多的对重金属的配合形态。当 pH 在 2~8 的范围内时, 带有 1 个和 2 个负电荷的柠檬酸根离子

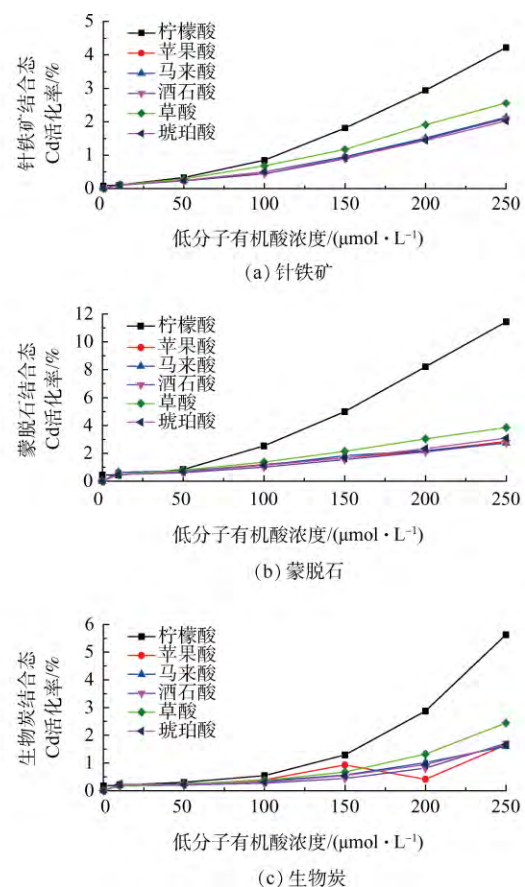
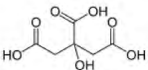
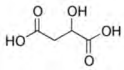
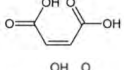
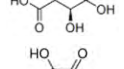
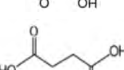



图 2 6 种低分子有机酸对 3 种介质中结合态 Cd 的活化率
Fig. 2 Activation rate of bound Cd in three mediums by six low molecular organic acids

对重金属的配合能力大于另外2种形态的柠檬酸根离子^[13-14]。其他5种低分子有机酸均为二元羧酸,其中草酸分子质量最小,其对重金属的单位配合能力高于其他有机酸。另外,ELLIOTT等^[15]研究发现,草酸等羧酸能与铁形成内部环状配合体,导致电子密度向中心铁离子偏移,削弱铁与固体晶格的连结,从而促进铁氧化物的溶解,进而使得被吸附的重金属也被释放出来。不同的有机酸分子虽然带有一OH,如酒石酸带有2个—OH,苹果酸带有1个—OH,而马来酸和琥珀酸没有—OH,但这4种有机酸对结合态Cd的活化率无明显差异。本研究中低分子有机酸活化针铁矿后的上清液中Fe的含量均无显著差异,这表明在低浓度下低分子有机酸通过与针铁矿反应而释放Fe的量非常有限。

表1 6种低分子有机酸的基本性质
Table 1 Basic properties of six kinds of low molecular organic acids

低分子有机酸	分子式	结构式	相对分子质量	K_a (25 °C)	pK_a	20 °C 溶解度/(g·L ⁻¹)
柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇		192.14	7.4×10^{-4} 1.7×10^{-5} 4.0×10^{-7}	3.13 4.76 6.40	750
苹果酸	C ₄ H ₆ O ₅		134.09	1.4×10^{-3} 1.7×10^{-5}	3.46 5.13	558
马来酸	C ₄ H ₄ O ₄		116.07	1.2×10^{-2} 5.9×10^{-7}	1.92 6.23	788
酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆		150.09	1.0×10^{-3} 4.6×10^{-5}	2.98 4.34	139
草酸	C ₂ H ₂ O ₄		90.04	5.4×10^{-2} 5.4×10^{-5}	1.27 4.27	95
琥珀酸	C ₄ H ₆ O ₄		118.09	6.17×10^{-5} 2.29×10^{-6}	4.21 5.64	80

2.2 低分子有机酸不同浓度对结合态Cd的活化效果对比分析

从图3可以看出,6种低分子有机酸对3种介质中结合态Cd的活化率均呈现随浓度增加而增长的趋势,但具体的增长率则有较大差异(图3)。在浓度为10 μmol·L⁻¹时,不同低分子有机酸对同一介质结合态Cd的活化率差异不大,如针铁矿(0.1%~0.11%),蒙脱石(0.43%~0.64%)和生物炭(0.17%~0.23%)。随着浓度增加,不同低分子有机酸对同一介质结合态Cd的活化率开始出现明显差异。对针铁矿,在浓度增加到250 μmol·L⁻¹时,柠檬酸、苹果酸、马来酸、酒石酸、草酸和琥珀酸对结合态Cd的活化率分别达到4.22%、2.09%、2.13%、2.1%、2.56%和2.02%,线性增长率分别为1.74%、0.84%、0.85%、0.84%、1.04%、和0.8%。柠檬酸在250 μmol·L⁻¹时的活化率和线性增长率都为4种C4羧酸的2倍多。对蒙脱石,在浓度增加到250 μmol·L⁻¹时,柠檬酸、苹果酸、马来酸、酒石酸、草酸和琥珀酸对结合态Cd的活化率分别达到11.44%、2.85%、2.73%、2.75%、3.85%和3.09%,线性增长率分别为4.71%、0.94%、0.91%、0.97%、1.44%和

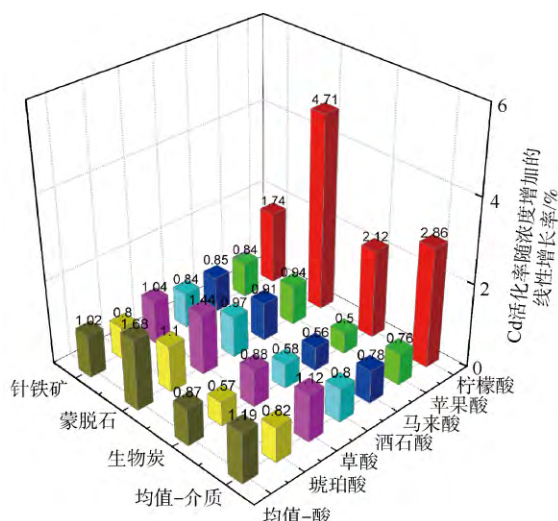


图3 6种低分子有机酸对3种介质中结合态Cd的活化率随浓度的线性增长率

Fig. 3 Linear growth rate of bound Cd activation rate with increasing concentrations of six low molecular organic acids in three mediums

1.1%。柠檬酸在 $250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的活化率和线性增长率都为 4 种 C4 羧酸的 5 倍左右。对生物炭, 在浓度增加到 $250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 柠檬酸、苹果酸、马来酸、酒石酸、草酸和琥珀酸对结合态 Cd 的活化率分别达到 5.63%、1.65%、1.60%、1.71%、2.44% 和 1.66%, 线性增长率分别为 2.12%、0.5%、0.56%、0.58%、0.88% 和 0.57%。柠檬酸在 $250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的活化率和线性增长率都为 4 种 C4 羧酸的 4 倍左右。这种活化效率随低分子有机酸浓度增加而增长的趋势说明, 若提高供试低分子有机酸的浓度, 则将会有更多的 Cd 被活化。因此, 应该考虑低分子有机酸重新活化针铁矿稳定化修复后土壤中 Cd 的风险。

2.3 不同介质结合态 Cd 的活化效果对比分析

对比针铁矿、蒙脱石和生物炭 3 种介质, 虽然 6 种低分子有机酸对其中结合态 Cd 的活化效果整体趋势相同, 但是其活化起点和随浓度变化的增长率有较大差异。在低分子有机酸浓度为 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 活化率的大小依次为蒙脱石 > 生物炭 > 针铁矿。整体线性增长率也是蒙脱石最高 (1.68%), 针铁矿 (1.02%) 则超过了生物炭 (0.87%), 其主要原因是除柠檬酸外, 其他 5 种低分子有机酸对针铁矿中结合态 Cd 活化率的线性增长率都要高于生物炭。柠檬酸对 3 种介质结合态 Cd 的活化效果差异最明显, 在浓度为 $250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 蒙脱石中结合态 Cd 活化率达到 11.4%, 分别是针铁矿 (4.22%) 和生物炭 (5.63%) 的 2 倍多 (图 1), 其线性增长率也有相同的趋势 (图 2), 这些差异与 3 种介质的性质有关。

针铁矿属于铁氧化物, 是自然土壤的组成成分之一, 具有稳定的理化性质以及较好的表面特性, 对重金属离子等具有良好的吸附作用^[16]。针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 主要官能团为羟基, 且最活泼的是与一个铁原子相连接的羟基^[17], Cd 在针铁矿表面即存在物理吸附, 也存在化学吸附^[18]。对 Cd 在针铁矿上的解吸过程的研究发现, 部分被针铁矿吸附的 Cd 很容易再次在环境中解吸下来, 部分则有可能进入到针铁矿的晶体裂缝当中, 或者以化学吸附状态吸附在某个晶面上, 而难以被解吸下来。进一步的吸附及解吸机理研究表明, 针铁矿对 Cd 的吸附包括 2 个过程: 首先是快速的物理吸附, 大量 Cd 被吸附至针铁矿表面; 接着 Cd 则以较慢的速度从表面的缝隙中向内扩散^[19-20]。

蒙脱石是膨润土的主要组成部分, 其单体结构是由硅氧四面体和铝氧八面体通过某种特定的方式连接一起而形成的, 带有永久负电荷, 使得蒙脱石能够大量吸附重金属阳离子。此外, 蒙脱石还会通过吸附环境中的金属离子到各个晶层中, 来保持电荷平衡, 具有很强的层间离子交换特性。蒙脱石还具有较大的比表面积, 是良好的吸附材料且属于环境友好型材料。基于上述特点, 蒙脱石被当作修复剂常被用于各类重金属等环境的修复。罗远恒等^[21]使用蒙脱石修复农田土壤中的 Cd 进行原位修复发现, 蒙脱石等通过钝化 Cd, 能够很好地阻止植物吸收 Cd, 达到修复作用。郝红英等^[22]研究蒙脱石吸附 Cd 机制表明, 蒙脱石吸附 Cd 后, 其中的铁和硅、氧之间的共价键发生了偏移, 电子偏离 Cd 而近铁和硅原子, 此外由于 Cd 的 XPS (X-射线光电子能谱) 能谱结果显示 Cd 具有 2 种化学态, 这说明 Cd 还能进入蒙脱石层间, 发生配位作用。

生物炭是天然的生物有机材料, 如农作物秸秆、木屑、林业废弃物等生物质在缺氧或低氧环境下经过缓慢高温热解 (一般 $<700 \text{ }^\circ\text{C}$) 一定时间后得到的一类多孔、高度芳香化、难溶性的固态物质, 含碳元素 60% 以上, 由 H、O、N、S 等元素组成^[23]。近年来, 由于法律规定农作物秸秆禁止燃烧, 这导致农作物秸秆的处理成为了一个首要解决的问题, 而生物炭则作为一种新型的环境功能材料成为研究热点。由于其来源为天然有机质, 故通常生物炭中还有 K、Ca、Na、Mg 等营养元素, 且具有一定的灰分而呈碱性。通常生物炭具有较大的比表面积和较高的比表面能且由于表面有羧基、酚羟基等丰富的官能团能带负电荷^[24]。由于上述特性, 关于生物炭对土壤重金属的钝化修复研究成为近些年的研究热点。

本研究中对3种介质发现, 针铁矿、蒙脱石和活性炭对Cd的吸附分别在8、16和4h处达到吸附平衡。Cd被针铁矿吸附后, 30%为表面的物理吸附, 很容易解吸出来(氯化镁洗脱), 大部分Cd则被稳定吸附在针铁矿表面与针铁矿表面氧原子形成配位键, 其含量 $2.52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。蒙脱石对Cd的吸附则主要以物理吸附为主, 占74.5%, 此外有 $0.93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 为稳定结合态的Cd, 不能被氯化镁洗脱出来。生物炭对Cd的吸附同样以物理吸附为主, 占74.4%, 残留在生物炭中稳定结合态含量为 $1.03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。6种低分子有机酸对3种介质结合态Cd的活化平衡时间分别为16、8和8h(图4)。针铁矿的吸附平衡时间中等, 稳定吸附Cd的量最高, 被有机酸活化的时间最长; 蒙脱石吸附平衡时间最长, 稳定吸附Cd的量最低, 被有机酸活化的时间较短; 生物炭吸附平衡时间最短, 稳定吸附Cd的量中等, 被有机酸活化的时间较短。因而从应用的角度来讲, 结合上文低分子有机酸的活化效果对比情况, 针铁矿吸附Cd效率高且稳定, 更适合原位钝化修复的土壤; 蒙脱石吸附Cd效率低且易于被低分子有机酸活化, 更适合淋洗修复的土壤; 生物炭介于两者之间。

2.4 低分子有机酸对结合态Cd的活化原理解析

目前, 国内外的研究主要集中在低分子有机酸对针铁矿吸附Cd过程的影响, 而对吸附后低分子有机酸对其解吸的研究较少。低浓度下低分子有机酸对针铁矿的影响主要有2个方面: 一方面, 低分子有机酸解离出的有机阴离子吸附在针铁矿表面, 能够增加针铁矿表面的负电荷, 这可以减少有机酸与溶液中重金属离子的络合, 并增加针铁矿对重金属离子的吸附; 另一方面, 这种有机阴离子可以从矿物表面吸引重金属离子, 形成可溶性的金属络合物, 这种络合物相比于重金属离子更难被矿物表面吸附, 从而形成活化效果^[25]。

LACKOVIC等^[26]研究发现, 柠檬酸对针铁矿吸附Cd的影响机制还可能为当针铁矿中Cd含量较低时, 柠檬酸与Cd形成不溶性且不能被针铁矿表面吸附的络合物, 从而达到活化效果。该原理可以较好地解释本研究中柠檬酸对针铁矿等吸附剂中的Cd具有较高的活化效果这一结果。

蒙脱石作为环境修复材料起到钝化作用主要因为其中较为稳态的Cd, 研究低分子有机酸对蒙脱石中吸附较为稳定形态Cd的解吸作用却鲜有报道。ABOLLINO等^[27]研究多种有机酸对蒙脱石吸附解吸重金属的作用发现, 有机酸均表现出抑制了蒙脱石对重金属离子的吸附, 其原因可能是低分子有机酸络合重金属离子后形成较大的络合离子, 导致其更难进入蒙脱石的层间。此外, 低分子有机酸随着碳链的增长, 对蒙脱石吸附Cd的抑制作用减弱。HUANG等^[25]研究更低浓度低分子有机酸对蒙脱石吸附时发现, 不同有机酸作用的结果各有差异, 柠檬酸等对吸附较高浓度蒙脱石均表现出随着浓度增加, 先表现增强后抑制蒙脱石对Cd的吸附; 而对吸附低浓度Cd的蒙脱石, 则均表现出抑制蒙脱石的吸附作用。

外源添加生物炭进入土壤后, 能够降低Cd酸可溶态、可交换态、碳酸盐结合态以及铁锰氧化物结合态等的含量, 从而降低Cd的生物有效性, 起到钝化土壤重金属作用, 达到修复土壤重金属目的^[4,28-29]。而低分子有机酸可降低生物炭的弱碱性, 从而影响其对Cd的吸附和固定作用。

3 结论

1) 6种低分子有机酸对结合态Cd的活化率都随浓度的升高而升高, 柠檬酸在3种介质中的活化效果均为最高, 其次是草酸, 其他4种有机酸差异不显著。其原因是柠檬酸具有更多的与Cd的

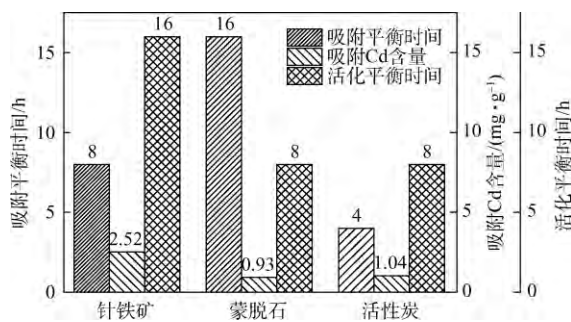


图4 3种介质对Cd的吸附和活化效果对比

Fig. 4 Comparison of adsorption and activation effects of Cd bound to three mediums

配合形态,而小分子草酸具有更高的单位配合能力。

2) 柠檬酸浓度为 $250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,蒙脱石中结合态 Cd 活化率达到 11.4%,随浓度增加的线性增长率为 4.71%,分别是针铁矿和生物炭的 2 倍多。说明若提高低分子有机酸的浓度,将会有更多的 Cd 被活化。因此,应该考虑低分子有机酸重新活化稳定化修复后土壤中 Cd 的风险。

3) 针铁矿、蒙脱石和生物炭对 Cd 的吸附分别在 8、16 和 4 h 处达到吸附平衡,稳定吸附量分别为 2.52 、 0.93 和 $1.03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,被 6 种低分子有机酸活化平衡时间分别为 16、8 和 8 h。针铁矿吸附 Cd 效率高且稳定,更适合原位钝化修复的土壤;蒙脱石吸附 Cd 效率低且易于被低分子有机酸活化,更适合淋洗修复的土壤;生物炭介于两者之间。

参考文献

- [1] GUO G, ZHOU Q, MA L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2006, 116(1/2/3): 513-528. DOI:10.1007/s10661-006-7668-4.
- [2] 赵秋香, 黄晓纯, 李媛媛, 等. 蒙脱石-OR-SH 复合体修复剂对重金属污染土壤中 Cd 的钝化效果[J]. *环境化学*, 2014, 33(11): 1871-1877.
- [3] 林志灵, 曾希柏, 张杨珠, 等. 人工合成铁、铝矿物和镁铝双金属氧化物对土壤砷的钝化效应[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(7): 1953-1959.
- [4] JIANG J, XU R K, JIANG T Y, et al. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted ultisol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229-230: 145-150. DOI:10.1016/j.jhazmat.2012.05.086.
- [5] 郭文娟. 生物炭对镉污染土壤的修复效应及其环境影响行为[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.
- [6] FRIESEL W, FRIEDL J, PLATZER K, et al. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: Batch, pot and field experiments[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 40-50. DOI:10.1016/j.envpol.2006.01.012.
- [7] 王晨, 王海燕, 赵琨, 等. 硅对镉、锌、铅复合污染土壤中黑麦草生理生化性质的影响[J]. *生态环境*, 2008, 17(6): 2240-2245.
- [8] 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.
- [9] DI PALMA L, MECOZZI R. Heavy metals mobilization from harbour sediments using edta and citric acid as chelating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3): 768-775. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.01.072.
- [10] KUO S, LAI M S, LIN C W. Influence of solution acidity and CaCl_2 concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3): 918-925. DOI:10.1016/j.envpol.2006.02.001.
- [11] ROUT K, DASH A, MOHAPATRA M, et al. Manganese doped goethite: Structural, optical and adsorption properties[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 434-443. DOI:10.1016/j.jece.2014.01.001.
- [12] 罗文倩, 魏世强. 镉在针铁矿、腐殖酸及其复合胶体上吸附行为比较研究[J]. *中国农学通报*, 2009, 25(3): 255-259.
- [13] QIN F, SHAN X Q, WEI B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(4): 253-263. DOI:10.1016/j.chemosphere.2004.06.010.
- [14] GAO Y, HE J, LING W, et al. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils[J]. *Environment International*, 2003, 29(5): 613-618. DOI:10.1016/S0160-4120(03)00048-5.
- [15] ELLIOTT H A, SHASTRI N L. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 1999, 110(3/4): 335-346.
- [16] 洪汉烈, 闵新民. 量子化学方法研究矿物的表面化学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2004.
- [17] MANCEAU A, NAGY K L, SPADINI L, et al. Influence of anionic layer structure of Fe-oxyhydroxides on the structure of Cd surface complexes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 228(2): 306-316. DOI:10.1006/jcis.2000.6922.
- [18] 杨咏华. 镉离子(II)在针铁矿表面化学吸附的理论研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- [19] MUSTAFA G, KOOKANA R S, SINGH B. Desorption of cadmium from goethite: Effects of pH, temperature and aging[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(5): 856-865. DOI:10.1016/j.chemosphere.2005.10.041.

- [20] BARROW N, BRUMMER G, FISCHER L. Rate of desorption of eight heavy metals from goethite and its implications for understanding the pathways for penetration[J]. *European Journal of Soil Science*, 2012, 63(3):389-398. DOI:10.1111/j.1365-2389.2012.01450.x.
- [21] 罗远恒, 顾雪元, 吴永贵, 等. 钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(5):890-897.
- [22] 郝红英, 何孟常, 林春野. 采用XPS研究镉在蒙脱石表面的吸附机理[J]. *环境化学*, 2007, 26(6):797-800.
- [23] LEHMANN J, GAUNT J, RONDON M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: A review[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2):395-419. DOI:10.1007/s11027-005-9006-5.
- [24] REGMI P, GARCIA-MOSCOSO J L, KUMAR S, et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 109:61-69. DOI:10.1016/j.jenvman.2012.04.047.
- [25] HUANG L, HU H, LI X, et al. Influences of low molar mass organic acids on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by goethite and montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 49(3):281-287.
- [26] LACKOVIC K, ANGOVE M J, WELLS J D, et al. Modeling the adsorption of Cd (II) onto goethite in the presence of citric acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 269(1):37-45. DOI:10.1016/j.jcis.2003.08.041.
- [27] ABOLLINO O, ACETO M, MALANDRINO M, et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances[J]. *Water Research*, 2003, 37(7):1619-1627. DOI:10.1016/S0043-1354(02)00524-9.
- [28] BEESLEY L, MORENOJIMENEZ E, GOMEZEYLES J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6):2282-2287. DOI:10.1016/j.envpol.2010.02.003.
- [29] BEESLEY L, MARMIROLI M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2):474-480. DOI:10.1016/j.envpol.2010.10.016.

(本文责任编辑: 郑晓梅)

Comparison of activation effects of six kinds of low molecular weight organic acids on Cd bound to goethite, montmorillonite and biochar

LUO Tao^{1,2}, LI Qusheng^{1,2,*}, CHEN Huijun^{1,2}, FANG Hao^{1,2}, WEI Jia^{1,2}

1. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Guangdong Province Environmental Pollution Control and Rehabilitation Materials Center, Guangzhou 510632, China

Abstract Three commonly used stable mediums for remediation of soil heavy metals including goethite, montmorillonite and biochar were selected to investigate the activation effects of cadmium (Cd) stably bound to them by six low molecular weight organic acids (citric acid, malic acid, maleic acid, tartaric acid, oxalic acid and succinic acid respectively) which were often released by root of plants. The adsorption equilibrium (8, 16 and 4 h) of Cd on the three mediums was obtained by adsorption experiment. The Cd stably bound to mediums (2.52, 0.93 and 1.04 mg·g⁻¹) was obtained by MgCl₂ elution. Subsequently, the quantity of Cd activated by six low molecular weight organic acids was measured. The results showed that the activation of Cd bound to goethite, montmorillonite and biochar by six acids increased significantly with elevated acid concentrations. Citric acid had the highest activation effect, followed by oxalic acid, while the rest had no significant effects. The linear increase rate of citric acid with increasing concentrations was the highest, with the time of 1.74%, 4.71% and 2.12% in goethite, montmorillonite and biochar, respectively. The activation rates of Cd bound to goethite, montmorillonite and biochar were 4.2%, 11.0% and 5.6%, respectively at 250 μmol·L⁻¹ of citric acid. In general, goethite adsorbed Cd with higher efficiency and stability, while the Cd adsorption by montmorillonite was relatively low and easily activated by low molecular weight organic acids.

Key words bound Cd; low molecular weight organic acids; goethite; montmorillonite; biochar; heavy metal remediation