

王 胜, 季蒙蒙, 阮文权, 等. 沼渣腐殖质对 Cd 污染土壤的淋洗效果及性质影响[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(5): 1169-1178.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2023.05.009

沼渣腐殖质对 Cd 污染土壤的淋洗效果及性质影响

王 胜¹, 季蒙蒙¹, 阮文权¹, 汪 光², 刘双月³, 薛卫杰³, 张长波³, 邓 芸¹

(1. 江南大学环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 国家环境保护水环境模拟与污染控制重点实验室, 生态环境部华南环境科学研究所, 广东 广州 510665; 3. 农业农村部产地环境污染防治重点实验室, 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要: 针对湖南水稻田土壤 Cd 污染问题, 用沼渣中提取的腐殖质作为土壤淋洗剂, 研究沼渣腐殖质溶液对农田土壤中重金属 Cd 的淋洗效果。通过室内模拟试验, 采用振荡淋洗方式研究沼渣腐殖质溶液对不同含量 Cd 污染土壤中 Cd 去除效果和土壤性质的影响, 并对淋洗过程中的土壤重金属含量进行动力学分析, 最后初步探讨沼渣腐殖质溶液淋洗去除土壤中 Cd 的机理。结果表明: 当液土比为 4 : 1 (质量比), 淋洗时间为 120 min 时, 沼渣腐殖质溶液淋洗低含量和高含量 Cd 污染土壤对土壤中 Cd 去除率分别为 57.73% 和 54.66%。沼渣腐殖质淋洗土壤的过程为非均相扩散过程。淋洗后土壤中可提取态 Cd 去除效果明显, 同时有机质、氮、磷、钾等营养元素含量有所提高, 酶活性先下降后上升。与淋洗前土壤上种植的水稻相比, 淋洗后 2 种土壤上水稻种子发芽率以及幼苗株高、鲜质量和干质量都有所提高。沼渣腐殖质溶液淋洗 Cd 污染土壤可破坏土壤中的 O-Cd 键。说明沼渣腐殖质在 Cd 污染农田修复和 Cd 污染工业场地修复领域具有一定的应用潜力。

关键词: Cd 污染农田; 沼渣腐殖质溶液; 土壤淋洗

中图分类号: TE991.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-4440(2023)05-1169-10

Effects of biogas residue humus on the leaching efficiency and properties of Cd contaminated soil

WANG Sheng¹, JI Meng-meng¹, RUAN Wen-quan¹, WANG Guang², LIU Shuang-yue³, XUE Wei-jie³, ZHANG Chang-bo³, DENG Yun¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. National Key Laboratory of Water Environment Simulation and Pollution Control, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510665, China; 3. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: Aiming at the problem of Cd pollution in the paddy soil in Hunan province, the effect of biogas residue humus on heavy metal Cd in farmland soil was studied by using humus extracted from biogas residue as soil leaching agent. Through indoor simulation experiments, the effects of biogas residue humus solution on Cd removal effect and soil properties in contaminated soil with different contents of Cd were studied by oscillating washing method, and the kinetics analysis of heavy

metals content in soil was performed. Finally, the mechanism of removing Cd in soil by leaching with biogas residue humus solution was preliminarily discussed. The results showed that when the liquid-to-soil ratio was 4 : 1 and the washing time was 120 min, the Cd removal rates of low Cd contaminated soil and high Cd contaminated soil by washing with biogas residue humus solution were 57.73%

收稿日期: 2022-09-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD1700103); 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项基金项目(BE2022303); 科学技术部外国专家计划项目(G2022051018L)

作者简介: 王 胜(1997-), 男, 湖南常德人, 硕士, 研究方向为土壤污染修复。(E-mail) 1095658753@qq.com

通讯作者: 邓 芸, (E-mail) dengyun@ejiangnan.edu.cn

and 54.66%, respectively. The leaching of biogas residue humus solution was a heterogeneous diffusion process. After washing, the extractable Cd in the soil was obviously removed, the contents of nutrients such as organic matter, nitrogen, phosphorus and potassium were improved, and the enzyme activity decreased first and then increased. Compared with rice planted on the soil before leaching, the seed germination rate, plant height, fresh weight and dry weight of rice planted on both soils after leaching were also increased. In addition, leaching Cd contaminated soil with biogas residue humus solution could destroy the O-Cd bonds in the soil. The results of this study proved that biogas residue humus had certain application potential in the field of Cd contaminated farmland and industrial site remediation.

Key words: Cd polluted farmland; biogas residue humus solution; soil leaching

土壤镉污染是全球面临的严重环境问题之一^[1],中国重金属污染土壤中重金属镉(Cd)含量以7%的超标率排在首位^[2]。此外,农田土壤镉污染造成的膳食镉暴露是人类摄入镉的最主要途径之一,中国有56%~59%的膳食镉暴露来自大米^[3]。镉具有高毒性、迁移性强和生物累积性。因此,修复镉污染农田土壤是关系中国生态环境保护、粮食安全和农业发展的重大问题^[4]。

然而,目前可用于农田镉污染土壤修复的技术非常有限。传统的换土、土壤隔离、固化等方式,都会影响作物生产。目前农田镉污染土壤修复应用最多的方法是原位化学稳定和农艺管理,这2种方法都难以降低土壤镉的总量,长期风险也没有得到解决。土壤淋洗通过淋洗剂对重金属的溶解、螯合、解吸等达到永久去除土壤中重金属的目的^[5-6]。然而,常用的淋洗剂虽然能有效去除土壤重金属^[7-8],但都存在一些不足,如盐酸和氯化钙等无机淋洗剂不仅会降低土壤肥力,且淋洗后土壤中氯离子的残留会造成土壤盐渍化^[9];螯合剂乙二胺四乙酸(EDTA)难以生物降解^[10],容易造成土壤二次污染^[11]。因此,开发一种高效且环境友好型的淋洗剂对重金属污染土壤修复具有重要意义。

研究表明,腐殖质中含有的醇羟基、羧基和酚羟基等多种电子供体,可以和重金属形成配位键^[12],可作为淋洗剂去除土壤中的重金属。腐殖质是土壤中存在的一类天然有机质,可以增加土壤肥力。此外,腐殖质的原材料来源广泛,胡梦凌等^[13]研究表明,从风化褐煤中提取的腐殖质能有效淋洗去除重金属污染土壤中的Cd。张思宇^[14]利用秸秆堆肥中提取的腐殖质对底泥进行淋洗试验,发现底泥中镉、镍的去除率分别达到86.88%和43.84%,且淋洗后土壤中营养物质含量增加。Kulikowska等^[15]研究发现,从污泥堆肥中提取的腐殖质在最佳淋洗条件下对土壤中的Cd有较高去除率

(82.6%)。Dorota等^[16]研究结果表明,从活性污泥中提取的腐殖质对铜锌复合重金属污染土壤有较好的淋洗效果,土壤中铜、锌去除率均超过50%。蒋鹏等^[17]通过原位土柱淋洗试验,发现猪场沼液和稻草腐解液对土壤中铬的去除率可达90%以上。

随着中国沼气的迅速发展,沼渣年产量超过 10^8 t^[18],沼渣不仅富含腐殖质,还含有氮、磷、钾等植物所需的营养元素,以及蛋白质、氨基酸、激素、维生素等。沼渣的资源化利用符合中国循环经济发展和低碳发展的要求。然而利用沼渣腐殖质溶液淋洗作用修复镉污染土壤的研究报道鲜见。

本研究从秸秆厌氧发酵沼渣中提取腐殖质作为淋洗剂,对湖南Cd污染稻田土壤开展淋洗作用研究,分析液土比和淋洗时间两个淋洗参数对土壤Cd去除率的影响以及淋洗对土壤理化性质的影响,初步揭示从秸秆厌氧发酵沼渣中提取的腐殖质淋洗土壤中Cd的潜在机理,为Cd污染农田土壤修复技术提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 试验用沼渣 取自江苏省厌氧生物技术重点实验室。沼渣风干磨碎,过100目筛后储存于塑料箱中备用。沼渣基本理化性质如表1所示,沼渣pH值为 9.25 ± 0.34 ,为弱碱性,沼渣中有机质含量为 $73.75\% \pm 2.75\%$,总氮含量为 (1.83 ± 0.26) g/kg,总磷含量为 (0.33 ± 0.09) g/kg,总钾含量为 (3.91 ± 0.31) g/kg,重金属Cd在沼渣中未检出。

表1 沼渣的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of biogas residue

| pH | 有机质 (%) | 总氮 (g/kg) | 总磷 (g/kg) | 总钾 (g/kg) | Cd (mg/kg) |
|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 9.25 ± 0.34 | 73.75 ± 2.75 | 1.83 ± 0.26 | 0.33 ± 0.09 | 3.91 ± 0.31 | n.d. |

n.d.表示Cd浓度低于检测极限。

1.1.2 供试土壤 试验所用 2 种土壤均采自湖南省湘潭市水稻田,采样深度为 0~20 cm,去除杂质后,自然风干研磨过 2 mm 筛网,并储存于塑料桶中,2 种土壤标记为土样 1 和土样 2。2 种土壤均为

弱酸性砂质壤土,2 种土壤中 Cd 含量分别为 1.25 mg/kg 和 16.33 mg/kg,超过中国土壤环境质量标准(GB 15618-2018)中 Cd 的含量标准($Cd \leq 0.30$ mg/kg)。2 种土壤理化性质如表 2 所示。

表 2 供试土壤主要理化性质

Table 2 The basic physicochemical properties of soil

| 土壤 | pH | 有机质 (g/kg) | 黏粒 (%) | 粉粒 (%) | 砂粒 (%) | Cd (mg/kg) |
|------|-----------|---------------|------------|------------|------------|---------------|
| 土样 1 | 6.43±0.26 | 9.61±0.12 | 15.36±1.76 | 55.04±1.78 | 29.60±1.45 | 1.25±0.32 |
| 土样 2 | 6.56±0.17 | 10.31±0.24 | 15.45±1.31 | 52.05±1.47 | 32.50±0.98 | 16.33±0.45 |

1.2 试验设计

1.2.1 沼渣腐殖质的提取 在风干后沼渣中加入 20 倍沼渣质量的碱性焦磷酸钠溶液(0.10 mol/L NaOH+0.10 mol/L $Na_4P_2O_7$),60 ℃ 恒温以 160 r/min 振荡 2 h,离心 10 min(转速为 4 000 r/min),上清液即为沼渣腐殖质溶液^[19]。通过测定,沼渣腐殖质溶液 pH 为 12.53,总有机碳为 5.70 g/L。

1.2.2 淋洗参数对土壤中 Cd 去除率的影响 在固定质量的土壤样品中加一定量的沼渣腐殖质溶液,在 25 ℃ 恒温条件下 150 r/min 振荡一定时间,然后将 10 份土壤样品在 4 000 r/min 转速下离心 10 min,弃去上清液后土壤样品部分再按照上述操作重复淋洗 3 次。经重复淋洗的土壤样品离心后去掉上清液后风干,并磨碎过 100 目筛,测定风干后土壤 Cd 含量。在其他参数不变的情况下,依次取液土比(质量比)和振荡时间 2 个因素,研究各因素对土壤中 Cd 去除率的影响,确定各变量的最佳值。以碱性焦磷酸钠溶液淋洗为对照,每组试验做 3 个平行样品,报告值为样品的平均值。

1.2.3 水稻种植试验 利用 0.1 mol/L $NaHCO_3$ 和 0.1 mol/L HCl 调节淋洗后的土壤 pH 为 6.0~6.5。称取 2 种原始土壤和淋洗后的土壤各 100 g 于培养皿中,向培养皿中加入去离子水,保持土壤含水量大于 80%,向每个培养皿中放入 25 粒已浸种 24 h 的水稻种子,最后撒上一层 2 cm 左右的土壤样品完全覆盖水稻种子,放置于 27 ℃ 恒温培养箱中,观察 7 d,记录发芽情况,计算出发芽率。然后继续培养 14 d,从每个培养皿中随机取 10 株水稻幼苗,洗净后测量株高并称量鲜质量,放入 105 ℃ 烘箱,烘干 1 h 后,然后在 50 ℃ 烘箱中烘干至恒质量,烘干后并放入干燥器中冷却,最后称量干质量。每组试验做 3

个平行样品。

1.3 测定项目及方法

沼渣各项指标测定参照有机肥料测定标准方法^[20]测定。沼渣腐殖质溶液中可溶性物质含量三维荧光光谱采用荧光光度计进行测定;土壤 pH 采用水提取(水土比为 2.5,质量比)测定;土壤粒径分布采用激光粒度分布仪测定;土壤电导率采用电导法测定;土壤有机质含量采用重铬酸钾外加热法测定;土壤交换性盐含量采用乙酸铵提取法测定;土壤总氮含量采用凯氏定氮法测定;土壤总磷含量采用 $H_2SO_4-HNO_3$ 消解-钒钼黄比色法测定;土壤速效钾含量采用醋酸铵提取法测定;土壤和沼渣中 Cd 和总钾含量采用三酸消解-火焰原子吸收光谱法(AAS)测定。采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)对土壤颗粒表面形态和元素组成进行分析;采用 BCR 连续提取法对土壤重金属形态进行分析^[21];土壤脱氢酶和 β -葡萄糖苷酶活性采用试剂盒分光光度法测定^[11]。土壤和沼渣中官能团种类采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测定,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

1.4 数据处理

淋洗对 Cd 的去除率(E_t)根据公式 1 计算:

$$E_t = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为淋洗前土壤中 Cd 含量,单位 mg/kg; c_1 为淋洗后土壤中 Cd 含量,单位 mg/kg。

采用一级动力学和二级动力学模型描述淋洗过程,两种方程的拟合公式分别见公式 2 和公式 3:

一级动力学方程:

$$Q_t = Q_e [1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (2)$$

二级动力学方程:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (3)$$

公式中: Q_t 为土壤 Cd 在 t 时刻的残留量, 单位 mg/kg; Q_e 为淋洗平衡时土壤 Cd 的淋洗量, 单位 mg/kg; k_1 为一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级反应速率常数, $\text{kg}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为淋洗时间, min。

利用 Microsoft Excel 2019 进行数据分析, 使用 Origin 2018 绘制图表。

2 结果与讨论

2.1 淋洗参数对土壤中 Cd 的去除率

液土比和淋洗时间是淋洗方法在工程应用中尤为重要的 2 个因素, 制约了淋洗的成本和效率, 以及后处理的难易程度。如图 1A 所示, 液土比为 2~8 时, 土样 1 和土样 2 的 Cd 去除率分别为 27.78%~69.16% 和 24.76%~71.23%。Cd 去除率随液土比增加而升高, 是由于更多的淋洗剂提供了更多结合位点^[22]。液土比为 2~4 时, Cd 去除率提高的斜率

大于液土比为 5~8 时。由于液土比增加会使水和能源的消耗量增加, 并产生更多的含 Cd 废水, 增加后续处理的难度和成本, 因此在后续的研究中, 将液土比设置为 4。岳松涛等^[23]利用氯化镁淋洗镉污染土壤, 当液土比为 20 时, 对镉的去除率为 69.54%。与之相比, 腐殖质溶液淋洗可以减少大量后续废水处理成本。

由图 1B 可知, 0~120 min 为淋洗反应的快速反应阶段, 土壤中 Cd 去除率随淋洗时间的增加而剧增, 分别达到 57.73% 和 54.66%。120~720 min 为慢速反应阶段, 去除率仅提高了 3.13% 和 2.38%, 说明淋洗基本达到平衡。Zhang 等^[24]从有机废物秸秆中提取腐殖质淋洗土壤中 Cd、Ni 时, Cd 的平衡时间也为 120 min。当液土比和淋洗时间与腐殖质溶液淋洗相同时, 碱性焦磷酸钠溶液 (CK) 淋洗 2 种土样对 Cd 的去除率分别仅为 3.68% 和 3.71%。由此可见, 腐殖质是沼渣提取液淋洗去除土壤中 Cd 的关键。

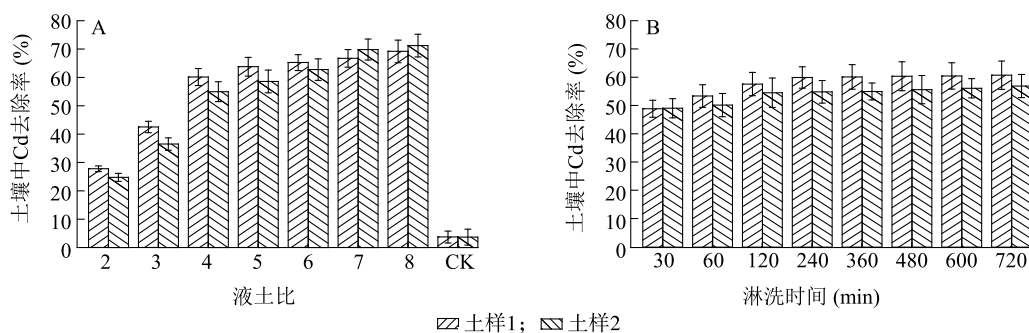


图 1 沼渣腐殖质在不同液土比 (A) 和淋洗时间 (B) 下对土壤中 Cd 的去除率

Fig.1 Removal rate of Cd from soil by biogas residue humus at different liquid-to-soil ratio (A) and leaching time (B)

当液土比为 4 时, 用沼渣腐殖质溶液淋洗不同时间, 对 2 种土样的 Cd 淋洗动力学数据进行一级动力学方程和二级动力学方程拟合, 结果如表 3、图 2 所示。土样 1 和土样 2 的一级动力学方程决定系数 (R_1^2) 分别为 0.991 6 和 0.991 7, 二级动力学方程决定

系数 (R_2^2) 分别为 0.999 1 和 0.997 1, 说明 2 种淋洗动力学模型均可以较好地拟合沼渣腐殖质溶液对 Cd 的淋洗动力学过程。相比之下, 二级动力学方程 R^2 更高, 拟合度更好, 说明沼渣腐殖质溶液对 Cd 的淋洗过程是非均相扩散过程^[25]。

表 3 沼渣腐殖质溶液淋洗土壤中 Cd 的动力学相关参数

Table 3 Kinetic parameters of Cd from soil leached by biogas residue humus solution

| 土壤 | 一级动力学方程 | | | 二级动力学方程 | | |
|------|------------------|--------------------------------|---------|------------------|---|---------|
| | q_1 (mg/kg) | K_1 (min^{-1}) | R_1^2 | q_2 (mg/kg) | K_2 [$\text{kg}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] | R_2^2 |
| 土样 1 | 0.745 6 | 0.052 9 | 0.991 6 | 0.769 4 | 0.162 4 | 0.999 1 |
| 土样 2 | 9.003 1 | 0.069 0 | 0.991 7 | 9.216 1 | 0.021 4 | 0.997 1 |

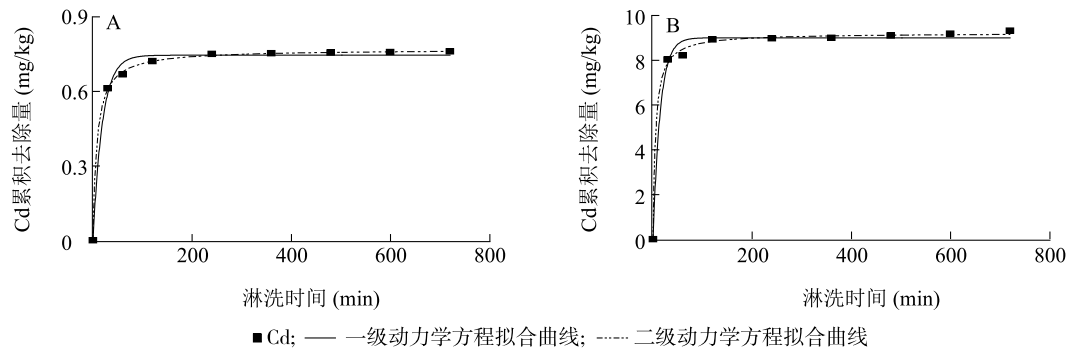


图 2 Cd 在土样 1(A) 和土样 2(B) 中的解析动力学

Fig.2 Kinetics of Cd desorption from soil 1(A) and soil 2(B)

2.2 土壤中 Cd 形态

由表 4 可知,淋洗前,土样 1 和土样 2 中,各形态重金属 Cd 的含量从高到低依次为酸可提取态、可还原态、可氧化态、残渣态,酸可提取态 Cd 含量最多,分别为 0.490 mg/kg 和 10.288 mg/kg,残渣态最少,分别为 0.046 mg/kg 和 0.432 mg/kg。淋洗后,2 种土样中 4 种形态的 Cd 均有不同程度地减少,其中酸可提取态 Cd 的去除率最高,分别为 63.06% 和 59.71%,可还原态 Cd 的去除率分别达到 69.57% 和 46.41%,对可氧化态 Cd 的去除率分别为 45.59% 和 51.52%,对残渣态 Cd 的去除率分别为 26.09% 和 33.1%。这是由于酸可提取态是土壤中较易淋洗去除的形态导致酸可提取态镉去除率最高,而残渣态是土壤中移动性较弱且难以去除的形态,这使得残渣态镉去除率较低^[26]。

表 4 淋洗前后土壤中各形态 Cd 含量

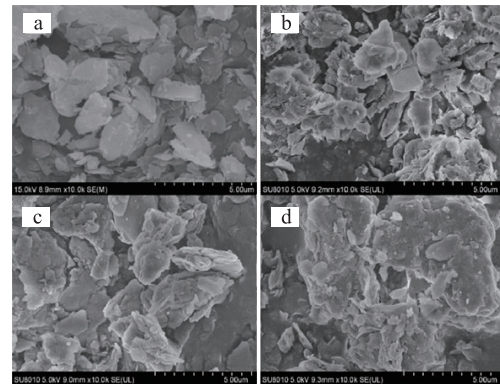
Table 4 Cd content before and after soil leaching

| 处理 | 酸可提取态 Cd (mg/kg) | 可还原态 Cd (mg/kg) | 可氧化态 Cd (mg/kg) | 残渣态 Cd (mg/kg) |
|---------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 淋洗前土样 1 | 0.490 | 0.424 | 0.340 | 0.046 |
| 淋洗后土样 1 | 0.181 | 0.129 | 0.185 | 0.034 |
| 淋洗前土样 2 | 10.288 | 5.016 | 0.594 | 0.432 |
| 淋洗后土样 2 | 4.145 | 2.688 | 0.288 | 0.289 |

2.3 淋洗前后土壤性质变化

2.3.1 淋洗前后土壤物理性质变化 淋洗可能破坏土壤结构从而改变土壤的性质^[27]。采用扫描电子显微镜(SEM)对淋洗前后的土壤进行了扫描,图 3 为淋洗前后 2 种土样的表现结构图。淋洗前土样 1 呈片状结构,结构较密,大颗粒数量较多。经沼渣

腐殖质溶液淋洗后土样 1 颗粒表面更为粗糙,颗粒细碎。淋洗前土样 2 呈平铺状,片状结构较大,经沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 2 由分散的片状结构转变为较大的片状结构,可能是由于腐殖质的引入使土壤团粒结构变大。



a: 沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 1; b: 沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 1; c: 沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 2; d: 沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 2。

图 3 淋洗前后土壤的扫描电子显微镜 (SEM) 图

Fig.3 Scanning electron microscope (SEM) images of soils before and after leaching

淋洗前后 2 种土样的能谱仪(EDS)分析结果如表 5 所示。2 种土壤中均检测到了 O、C、Al、Si、Fe、K、Mg、N、Ca、P、Cd,土样 2 中还检测出 Na。2 种土壤含量最多的元素均为 O、C、Al、Si。经淋洗处理后,2 种土壤的 Fe、Mg、K、Ca 含量均有不同程度的下降,这说明沼渣腐殖质溶液可能溶解了土壤中的铁镁化合物。采用 EDS 未能检测出淋洗后土壤中的 Cd,一方面是由于淋洗后土壤中 Cd 含量下降,残留的 Cd 大多位于土壤矿物晶格内部,土壤团聚体将其包裹,不利于检测;还可能是由于在 Cd 测定的

过程中受到其他金属峰彼此重叠的干扰^[28]。

表 5 淋洗前后土壤中主要元素含量占比

Table 5 Proportion of main elements in soils before and after leaching

| 土样 | O (%) | C (%) | Al (%) | Si (%) | Fe (%) | K (%) | Mg (%) | N (%) | Na (%) | Ca (%) | P (%) | Cd (%) |
|----|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|
| a | 41.75 | 33.22 | 6.29 | 10.96 | 1.58 | 1.62 | 0.27 | 3.68 | n.d. | 0.44 | 0.03 | 0.16 |
| b | 44.09 | 33.48 | 5.89 | 12.03 | 1.32 | 0.42 | 0.11 | 2.36 | n.d. | 0.28 | 0.02 | n.d. |
| c | 51.45 | 15.75 | 9.54 | 14.81 | 4.74 | 1.65 | 0.72 | 0.28 | 0.30 | 0.55 | n.d. | 0.21 |
| d | 45.14 | 19.32 | 8.15 | 17.15 | 4.46 | 1.54 | 0.60 | 2.9 | 0.21 | 0.38 | 0.15 | n.d. |

a: 沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 1; b: 沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 1; c: 沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 2; d: 沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 2。

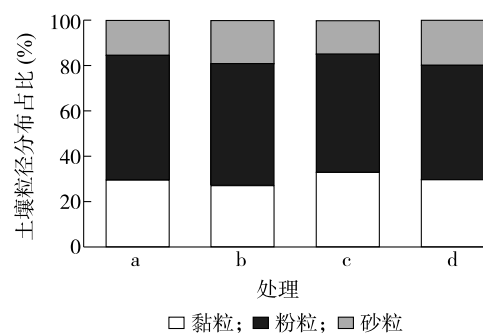
土壤粒径分布不仅是土壤重要物理性质, 还是土壤质地分类的重要依据, 其与土壤肥力密切相关。国际制土壤质地三角图将土壤粒径分成砂粒 (2.000~0.020 mm)、粉粒 (0.021~0.002 mm) 和黏粒 (<0.002 mm) 三大类^[29]。土壤淋洗前后土壤的粒径分布如图 4 所示, 淋洗前, 2 种土样均属于砂质壤土, 经沼渣腐殖质溶液淋洗后, 2 种土壤黏粒占比分别为 18.81% 和 17.82%, 2 种土样黏粒占比均有所上升, 这是由于淋洗过程中水力冲击作用以及化学作用使得土壤颗粒更为细碎, 从而提高了黏粒占比。

2.3.2 淋洗前后土壤化学性质变化 表 6 显示, 淋洗前, 2 种土壤的 pH 值分别为 6.40 和 6.53, 2 者均属于弱酸性土壤。经沼渣腐殖质溶液淋洗后, 土样 1 和土样 2 的 pH 值分别提高了 1.21 和 1.01, 这主要是由于沼渣腐殖质溶液呈碱性, 淋洗过程中会对土壤的酸碱平衡系统产生冲击, 从而提高 pH 值^[30], 使土壤呈中性至弱碱性。

交换性 Ca 和交换性 Mg 是土壤肥力的重要监测指标之一^[31]。经沼渣腐殖质溶液淋洗后, 土样 1 中交换性 Ca 和交换性 Mg 分别下降了 6.93 g/kg 和 32.63%; 土样 2 中交换性 Ca 和交换性 Mg 分别下降了 6.90 g/kg 和 28.93%。这表明在淋洗过程中可能造成土壤中钙镁的流失。

土壤浸出液电导率常被用来描述土壤中盐分状况, 经沼渣腐殖质溶液淋洗后, 2 种土壤中电导率分别提高了 2.02 倍和 1.94 倍, 土壤中盐含量过高, 导致土壤盐渍化。因此, 在实际操作中, 对于淋洗后的土壤需多次冲洗。

土壤有机质不仅是评价土壤肥力的重要指标, 还是植物所需营养的主要来源。沼渣腐殖质溶液淋



a: 沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 1; b: 沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 1; c: 沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 2; d: 沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 2。

图 4 淋洗前后土壤的粒径分布

Fig.4 Soil particle size distribution before and after leaching

洗后的 2 种土壤有机质含量均有增高, 土样 1 和土样 2 中有机质分别提高了 19.15% 和 8.92%。姚萍等^[32]利用 EDTA 对土壤淋洗, 结果表明 EDTA 会使得土壤中有机质含量降低。

土壤中总氮、总磷、速效钾含量是土壤养分的重要参数。2 种土壤淋洗前后的总氮、总磷和速效钾含量变化如图 5 所示。淋洗前, 2 种土壤中总氮含量分别为 0.29 mg/kg 和 0.27 mg/kg。经沼渣腐殖质溶液淋洗后, 土样 1 和土样 2 中总氮含量分别为 0.35 mg/kg 和 0.41 mg/kg, 分别上升了 20.6% 和 51.85%。可以看出, 沼渣腐殖质溶液淋洗对土壤中总氮含量影响较小。土壤中总磷含量的变化趋势与总氮含量的变化趋势相似。淋洗前, 2 种土样的总磷含量分别为 0.33 mg/kg 和 0.35 mg/kg。经沼渣腐殖质溶液淋洗后, 土样 1 和土样 2 中总磷含量分别为 3.56 mg/kg 和 3.22 mg/kg, 分别提高了 9.79 倍和 8.20 倍。土壤中总磷含量显著提高, 可能是残留

的淋洗剂所致。淋洗前后 2 种土样中速效钾变化如图 5C 所示,淋洗后,土样中速效钾含量提高。淋洗前,土样 1 和土样 2 中的速效钾含量分别为 29.80 mg/kg 和 31.45 mg/kg,经沼渣腐殖质溶液淋洗后,土样 1 和土样 2 中速效钾含量分别上升至 30.04 mg/kg 和 32.12 mg/kg,分别提高了 0.81% 和

2.13%,由于沼渣腐殖质溶液中含有钾离子从而导致土样中速效钾含量升高。

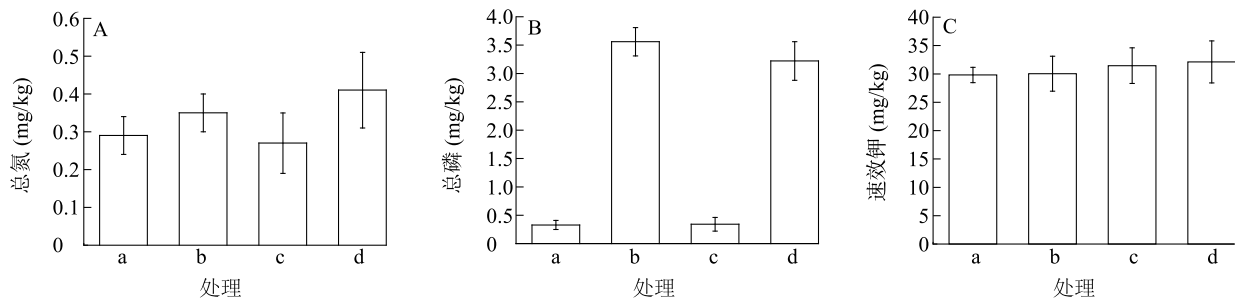
沼渣腐殖质溶液中富含有机质、氮、磷和钾等营养元素,有利于植物生长,此外,这些营养物质在淋洗的过程中进入土壤,补充了因淋洗而流失的营养元素。

表 6 淋洗前后土壤化学性质

Table 6 Soil chemical properties before and after leaching

| 处理 | pH | 交换性 Ca (g/kg) | 交换性 Mg (g/kg) | 电导率 (mS/cm) | 有机质 (g/kg) |
|----|-----------|------------------|------------------|----------------|---------------|
| a | 6.40±0.26 | 9.57±0.87 | 0.95±0.23 | 0.84±0.01 | 9.61±0.12 |
| b | 7.61±0.52 | 2.64±0.51 | 0.64±0.21 | 2.54±0.02 | 11.45±0.11 |
| c | 6.53±0.37 | 10.32±0.94 | 1.21±0.36 | 0.92±0.02 | 10.31±0.24 |
| d | 7.54±1.07 | 3.42±0.58 | 0.86±0.31 | 2.71±0.01 | 11.23±0.21 |

a:沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 1;b:沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 1;c:沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 2;d:沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 2。



a:沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 1;b:沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 1;c:沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 2;d:沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 2。

图 5 土壤中总氮(A)、总磷(B)和速效钾(C)含量的变化

Fig.5 Changes in total nitrogen (A), total phosphorus (B), and available potassium (C) content in soil

2.3.3 淋洗前后土壤生物性质变化 土壤酶参与催化土壤中有有机物分解和养分循环等过程,其活性是评价土壤肥力和土壤质量的重要依据之一^[33]。土壤脱氢酶(DHA)是氧化还原酶,可以反映土壤微生物的氧化还原能力^[34]。土壤 β -葡萄糖苷酶(β -GC)可以催化纤维素的降解,将纤维素分解为多糖,为土壤微生物生长提供能量。这 2 种酶是常见的土壤酶,它们与土壤 C、N、P 循环密切相关。淋洗后土壤酶活性随时间变化如图 6 所示。经沼渣腐殖质溶液淋洗后,两种酶活性呈现出先下降后上升的趋势,淋洗后第 28 d 时,2 种土样中脱氢酶活性分别增加了 82.62% 和 68.74%, β -葡萄糖苷酶活性分别增加了 45.22% 和 29.78%。Meng 等^[35]利用褐煤中提取的腐殖质溶液淋洗土壤后,酶活性也呈现出先下降后上升的

趋势,本试验结果与之相似。酶活性的下降可能是由于刚淋洗后土壤中残留的淋洗剂抑制土壤酶活性,之后淋洗剂逐渐被生物降解导致土壤的酶活性又升高^[11]。

为评估沼渣腐殖质溶液淋洗后土壤种植作物的能力,比较水稻的各项生长指标。结果(表 7)表明,经沼渣腐殖质溶液淋洗后播种于土样 1 和土样 2 中的水稻种子发芽率分别提高了 15.79% 和 10.00%,幼苗株高分别提高了 24.63% 和 21.53%,鲜质量分别增加了 69.70% 和 39.02%,干质量分别增加了 35.29% 和 20.34%。淋洗后土壤种植的水稻各项生长指标均好于淋洗前,这是由于淋洗剂的残留使土壤肥力提高,从而促进了水稻的生长,也有可能是淋洗使土壤中 Cd 含量减少,Cd 对植物生长的抑制作用降低。

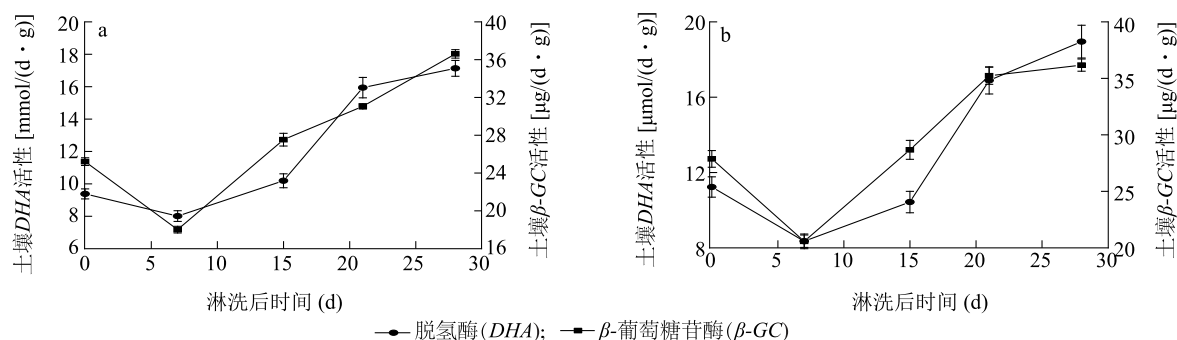


图 6 淋洗后土样 1(a) 和土样 2(b) 酶活性随时间的变化

Fig.6 Changes of enzyme activities with time in soil 1 (a) and soil 2 (b) after soil leaching

表 7 淋洗前后水稻生长状况

Table 7 Growth of rice before and after soil leaching

| 处理 | 株高 (cm) | 鲜质量 (g) | 干质量 (g) | 发芽率 (%) |
|----|------------|------------|-------------|------------|
| a | 8.08±1.31 | 0.33±0.02 | 0.051±0.004 | 76.00±4 |
| b | 10.07±1.52 | 0.56±0.03 | 0.069±0.003 | 88.00±4 |
| c | 8.78±1.23 | 0.41±0.02 | 0.059±0.002 | 80.00±4 |
| d | 10.67±1.67 | 0.57±0.03 | 0.071±0.003 | 88.00±4 |

a: 沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 1; b: 沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 1; c: 沼渣腐殖质溶液淋洗前的土样 2; d: 沼渣腐殖质溶液淋洗后的土样 2。

2.4 沼渣腐殖质淋洗机理分析

2.4.1 沼渣腐殖质分析 沼渣中含有大量腐殖质, 红外光谱分析结果表明: 在 $3\,428\text{ cm}^{-1}$ 是 $-\text{OH}$ 的伸缩

振动峰, $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩, $1\,516\text{ cm}^{-1}$ 是氨基化合物的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩峰, $1\,421\text{ cm}^{-1}$ 是羧酸的 $\text{COO}-$ 伸缩峰, $1\,121\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{C}-\text{O}$ 的吸收峰^[36-37] (见图 7a)。

沼渣腐殖质溶液的三维荧光图谱如图 7b 所示, 对三维荧光图谱中不同激发波长 (E_x)、发射波长 (E_m) 区域进行分区^[38], 沼渣腐殖质溶液中可溶性物质主要分布在 V 区腐植酸类有机物 ($E_x: 250\sim 400\text{ nm}$; $E_m: 380\sim 550\text{ nm}$)^[39], 少量分布在 III 区 ($E_x: 200\sim 250\text{ nm}$; $E_m: 380\sim 550\text{ nm}$) 和 IV 区 ($E_x: 250\sim 280\text{ nm}$; $E_m: 200\sim 380\text{ nm}$), 这两个区域分别为富里酸类有机物和溶解性微生物代谢产物。

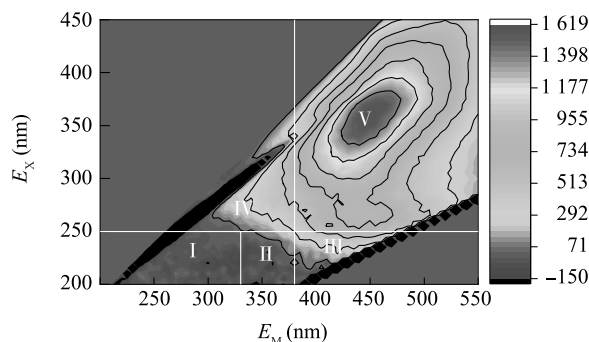
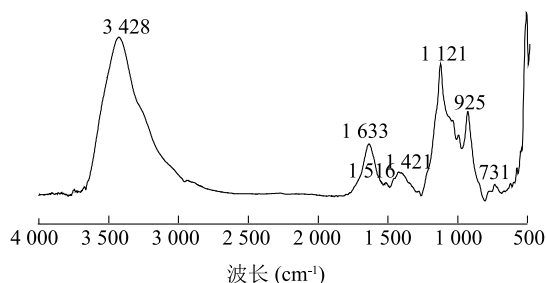


图 7 供试沼渣腐殖质的性质

Fig.7 Properties of the tested biogas residue humus

2.4.2 淋洗前后土壤的红外光谱分析 淋洗前后土壤的 FT-IR 图谱如图 8 所示, 淋洗前, 土样 1 在 $3\,808\sim 3\,434\text{ cm}^{-1}$ 内出现 3 处振动峰, 分别为 $3\,741\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,698\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,617\text{ cm}^{-1}$ 处, 土样 2 在 $3\,756\sim 3\,427\text{ cm}^{-1}$ 内出现 2 处振动峰, 分别为 $3\,695\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,623\text{ cm}^{-1}$ 处, 这几处振动峰为羟基的振动峰^[40]。淋洗后, 羟基的振动峰发生蓝移, 土样 1 中 $3\,617$

cm^{-1} 处的振动峰偏移至 $3\,623\text{ cm}^{-1}$ 处, $3\,741\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰偏移至 $3\,743\text{ cm}^{-1}$ 处, 这可能是因为土壤中的 Cd 于 $-\text{OH}$ 形成配位键^[41]。淋洗前土样 1 中 $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 出现振动峰, 淋洗后该峰偏移至 $1\,645\text{ cm}^{-1}$, 此特征峰为羰基伸缩振动峰, 土样 2 中的羰基振动峰也由淋洗前 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 处偏移至淋洗后 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 处, 表明与羰基相连的化学键也发生了变化, 可

能是 O-Cd 断裂^[40]。470~1 367 cm^{-1} 内的峰是土壤矿物中 Si-O-Al、Si-O-Si、Si-O 和 Si-O-Fe 的特征

峰。2 种土样在此区间的峰没有发生明显变化,说明土壤的矿物性质没发生变化。

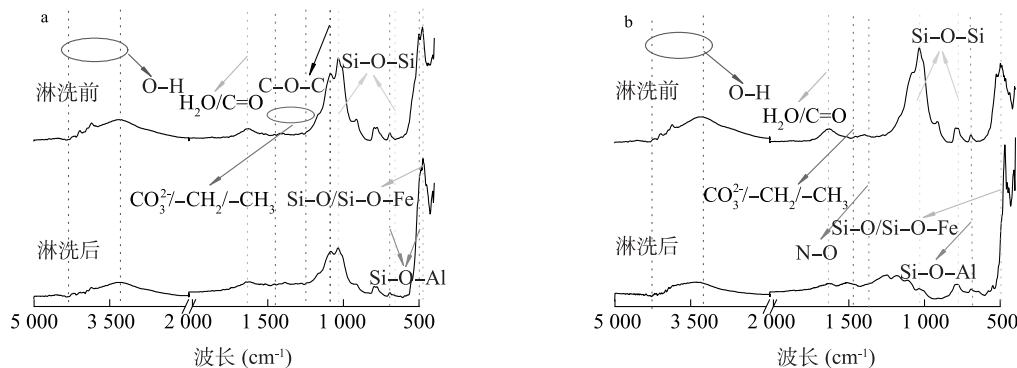


图8 淋洗前后土样 1(a) 和土样 2(b) 的红外光谱(FT-IR)图谱

Fig.8 Spectra of soil 1(a) and soil 2(b) before and after soil leaching by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

3 结论

(1) 沼渣腐殖质溶液对土壤中 Cd 有较好的淋洗效果,且随着液土比和淋洗时间的增加,其对 Cd 的去除率呈现逐渐增高的趋势。当液土比为 4,淋洗时间为 120 min 时,土样 1 和土样 2 的 Cd 去除率分别为 57.73% 和 54.66%。二级动力学方程能更好地描述沼渣腐殖质溶液对 Cd 的淋洗动力学特征。

(2) 沼渣腐殖质溶液淋洗后土样 1 和土样 2 中酸可提取态、可还原态 Cd 含量明显降低。

(3) 总体上,沼渣腐殖质溶液淋洗对土壤性质影响较小,淋洗后土样 1 和土样 2 的黏粒占比、电导率、pH 和有机质含量均有所提高,交换性 Ca 和交换性 Mg 含量降低。淋洗后土壤中的酶活性先下降后上升,经沼渣腐殖质溶液淋洗 28 d 后,土样 1 和土样 2 中脱氢酶活性分别增加了 82.62% 和 68.74%, β -葡萄糖苷酶活性分别增加了 45.22% 和 29.78%。淋洗后土样 1 和土样 2 上种植的水稻各项生长指标均有所提高。

(4) 沼渣腐殖质溶液淋洗可以破坏土壤中的 O-Cd 键,此外淋洗没有导致土壤矿物性质的变化。

参考文献:

[1] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1689-1692.
[2] 易镇邪,王元元,谷子寒,等.湘潭镉污染稻田全年粮食作物替代种植模式研究[J]. 湖南生态科学学报, 2018, 5(2): 1-5.
[3] 董敏刚,彭梓濠,常春英,等. 南方典型镉污染地区土壤-农产

品镉含量与人群健康风险评估[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(1): 133-138.

- [4] 黄 荣,徐应明,黄青青,等.不同氮磷钾肥对海泡石钝化修复镉污染土壤的稳定性研究[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(6): 547-553.
[5] 王汉宇,杨长明. 羧甲基- β 环糊精对镉-砷复合污染土壤的淋洗修复效果及机制[J]. 环境科学学报, 2022, 42(7): 434-445.
[6] YAN D, GUO Z H, XIAO X Y, et al. Cleanup of arsenic, cadmium, and lead in the soil from a smelting site using *N,N*-bis(carboxymethyl)-*L*-glutamic acid combined with ascorbic acid: A lab-scale experiment [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 296: 113174.
[7] 黄 敏,赵晓峰,梁荣祥,等. 3 种螯合剂对 Cd、Cu 复合污染土壤淋洗修复的对比研究[J]. 生态环境学报, 2022, 31(6): 1244-1252.
[8] WANG Y P, LIN Q T, XIAO R B, et al. Removal of Cu and Pb from contaminated agricultural soil using mixed chelators of fulvic acid potassium and citric acid[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 206: 111179.
[9] 张 鸣,高天鹏,朱彦荣,等. 民勤绿洲盐生草生境土壤盐分空间分布特征[J]. 土壤, 2014, 46(4): 756-760.
[10] 郑复乐,姚荣江,杨劲松,等. 淋洗液对沿海滩涂设施土壤重金属的洗脱效应[J]. 中国环境科学, 2018, 38(11): 4218-4227.
[11] WANG K, LIU Y H, SONG Z G. Effects of biodegradable chelator combination on potentially toxic metals leaching efficiency in agricultural soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 182: 109399.
[12] ALESSANDRO P, RICCARDO S, ANTONIO D M, et al. Soil washing with solutions of humic substances from manure compost removes heavy metal contaminants as a function of humic molecular composition.[J]. Chemosphere, 2019, 225: 150-156.
[13] 胡梦凌,曾和平. 不同来源腐殖质淋洗去除土壤中 Cd、Pb 的研

- 究[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(1): 14-19.
- [14] 张思宇. 堆肥腐殖质作为淋洗剂修复 Cd 和 Ni 共污染底泥的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- [15] 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.
- [16] DOROTA K, BARBARA K K, ZYGMUNT M, et al. Sewage sludge can provide a washing agent for remediation of soil from a metallurgical area[J]. *Catena*, 2018, 173: 22-28.
- [17] 蒋 鹏, 陈 婕, 张书陵, 等. 猪场沼液/稻草腐解液模拟原位柱淋洗修复铬污染土壤效果研究[J]. *中国沼气*, 2021, 39(1): 3-12.
- [18] 宋彩红, 李鸣晓, 魏自民, 等. 初始物料组成对堆肥理化、生物和光谱学性质的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(8): 2268-2274.
- [19] 胡梦凌. 不同来源腐殖质淋洗去除土壤中铅和镉的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [20] 白 玲. 沼渣好氧堆肥腐殖化过程及其调控机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- [21] 刘恩峰, 沈 吉, 朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. *环境科学研究*, 2005(2): 57-60.
- [22] VERMA A, HAIT S. Chelating extraction of metals from e-waste using diethylene triamine pentaacetic acid[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 121: 1-11.
- [23] 岳松涛, 王 维, 谈发堂, 等. 氯化镁溶液对镉污染土壤的淋洗修复研究[J]. *化学与生物工程*, 2019, 36(7): 29-34.
- [24] ZHANG S, WEN J, HU Y, et al. Humic substances from green waste compost: An effective washing agent for heavy metal (Cd, Ni) removal from contaminated sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 210-218.
- [25] ALGHANMI S I, ALSULAMI A F, EI-ZAYAT T A, et al. Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collected from Jeddah, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies[J]. *International Soil and Water Conservation Research*, 2015, 3(3): 196-208.
- [26] 陈春乐, 杨 婷, 邹县梅, 等. 可生物降解螯合剂亚氨基二琥珀酸和谷氨酸 N,N-二乙酸对重金属污染土壤的淋洗修复及动力学特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(3): 394-401.
- [27] DOLEV N, KATZ Z, LUDMER Z, et al. Natural amino acids as potential chelators for soil remediation[J]. *Environmental Research*, 2020, 183: 109140.
- [28] 王贵胤. 生物可降解螯合剂对铅镉锌污染土壤修复机理及生态风险评估[D]. 雅安: 四川农业大学, 2019.
- [29] BUCHAN, GRAEME D. Applicability of the simple lognormal model to particle-size distribution in soils[J]. *Soil Science*, 1989, 147(3): 155-161.
- [30] 李 慧, 刘 艳, 卢海威, 等. 湖南镉污染农田土壤钝化后两个品种水稻的生长效应[J]. *安全与环境学报*, 2016, 16(6): 298-302.
- [31] 李建国, 苏全平, 刘光荣, 等. 振荡浸提——原子吸收光谱法测定土壤中交换性钙镁[J]. *分析测试技术与仪器*, 2006, 12(4): 249-252.
- [32] 姚 萍, 郭 欣, 王亚婷, 等. 柠檬酸强化低浓度 EDTA 对成都平原农田土壤铅和镉的淋洗效率[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(3): 448-455.
- [33] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986: 70-78.
- [34] 刘孟瑶, 李玉双, 侯永侠, 等. 富里酸对土壤中 DnBP 的降解及微生物活性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(2): 313-320.
- [35] MENG F, YUAN G, WEI J, et al. Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 461-467.
- [36] 吴 蝶, 黄 莺, 杨 倩, 等. 不同来源腐殖质各组分的结构特征[J]. *江苏农业科学*, 2014, 42(7): 304-306.
- [37] 孙向平, 李国学, 肖爱平, 等. 添加不同比例玉米秸秆对猪粪高温堆肥过程中胡敏酸的结构组成及红外光谱特性影响分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(9): 2413-2418.
- [38] CHEN W, WESTRHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [39] 闫金龙, 江 韬, 赵秀兰, 等. 含生物质炭城市污泥堆肥中溶解性有机质的光谱特征[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(2): 459-465.
- [40] MARIA E P, MONICA C S, RUTH M L. Characterization of soil organic matter by FT-IR spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196: 316-322.
- [41] 范春辉, 张颖超, 王晓娜, 等. 以光谱技术对旱田黄土复合污染的异位柱淋洗修复研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(4): 1035-1039.

(责任编辑: 成纾寒)