

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.014



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



大豆脲酶免 CaCl_2 固化修复铅、锌污染土的稳定性

吴振宇¹, 段超龙², 徐向春^{1,3}, 张建伟¹, 边汉亮¹, 杨青波⁴

(1. 河南大学土木建筑学院, 河南 开封 475004; 2. 中国建筑第八工程局有限公司, 上海 200122;
3. 河南省基本建设科学实验研究院有限公司, 郑州 450016; 4. 河南卓越建设工程有限公司, 郑州 450016)

摘要: 为了研究在不过大提高耕植土强度的前提下大豆脲酶免 CaCl_2 固化处理对铅、锌污染土修复后长期稳定性的影响, 通过 pH 值、重金属离子浸出率和土壤重金属赋存形态等指标, 探讨修复后污染土在干湿循环、冻融循环和酸雨淋滤等复杂环境下的长期稳定性。结果表明, 与 EICP 固化处理的铅、锌污染土相比, 经大豆脲酶免 CaCl_2 固化处理后土体表面强度明显降低, 渗透系数有所提高。随着干湿循环和冻融循环次数的增加, 土体 pH 值下降缓慢但仍呈弱碱性, 重金属浸出率的增长趋势变缓。在酸雨作用下, 随着酸雨溶液 pH 值的增大, 淋出液中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 含量逐渐减少, 且均满足规范对危险废弃物的处置要求。此外, 不同类型的酸雨对修复土的影响也有所不同, 在硫酸型酸雨作用下, 修复土的稳定性优于硝酸型酸雨。

关键词: 重金属污染土; 大豆脲酶; 固化修复; 稳定性

中图分类号: TU411.3 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2026)02-0008-11

Stability of lead-zinc contaminated soil cured by soybean urease without CaCl_2

WU Zhenyu¹, DUAN Chaolong², XU Xiangchun^{1,3}, ZHANG Jianwei¹,
BIAN Hanliang¹, YANG Qingbo⁴

(1. School of Civil and Architecture Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, P. R. China; 2. China Construction Eighth Engineering Division Corp. Ltd., Shanghai 200122, P. R. China; 3. Henan Province Capital Construction Science Experiment Institute Group, Zhengzhou 450016, P. R. China; 4. Henan Zhuoyue Construction Engineering Co. Ltd., Zhengzhou 450016, P. R. China)

Abstract: In order to examine the effect of soybean urease without CaCl_2 curing treatment on the long-term stability of lead-zinc contaminated soil after restoration without greatly improving the strength of cultivated soil, the long-term stability of contaminated soil after restoration under the complex environment of dry-wet cycles, freeze-thaw cycles and acid rain leaching was discussed by using pH value, heavy metal ion leaching rate and soil heavy metal occurrence form, respectively. The results show that the surface strength of the soil cured by

收稿日期: 2023-11-20

基金项目: 河南省自然科学基金(232300420435); 黄河水利委员会黄河水利科学研究院开放基金(LYRCER202102)

作者简介: 吴振宇(1998-), 男, 主要从事环境岩土工程研究, E-mail: WYu1998@henu.edu.cn。

徐向春(通信作者), 男, 博士, E-mail: xxc_geo@foxmail.com。

Received: 2023-11-20

Foundation items: Natural Science Foundation of Henan Province (No. 232300420435); Open Foundation of Yellow River Institute of Hydraulic Research (No. LYRCER202102)

Author brief: WU Zhenyu (1998-), main research interest: environmental geotechnical engineering, E-mail: WYu1998@henu.edu.cn.

XU Xiangchun (corresponding author), PhD, E-mail: xxc_geo@foxmail.com.

soybean urease without CaCl₂ is significantly reduced and the permeability is improved compared with that cured by EICP. With the increase of dry-wet cycles and freeze-thaw cycles, soil pH value decreases slowly but remains weakly alkaline, and the increasing trend of heavy metal leaching rate slows down. Under the action of acid rain, with the increase of pH value of acid rain solution, the contents of Pb²⁺ and Zn²⁺ in leached solution gradually decrease, and both meet the requirements of hazardous waste disposal regulations. In addition, different types of acid rain have different effects on repaired soil, and its stability under sulfuric acid rain is better than that under nitric acid rain.

Keywords: heavy metal contaminated soil; soybean urease; curing treatment; stability

根据生态环境状况公报中土壤污染状况详查结果,影响农用地土壤环境质量的主要污染物是重金属^[1]。中国有超过2 500万hm²的土壤受重金属污染,约占全国总耕地面积的1/5^[2]。河南省是全国粮食生产大省,2014年河南省土壤污染防治调查报告显示,全省范围内多个地市耕地存在铅、镉、锌等重金属浓度超标的现象。重金属因其难降解、迁移性强等特点易通过食物链富集,最终危害到生态环境及人的健康^[3]。如何防治重金属污染、抑制重金属在土壤-作物-人体系统的转移成为当今社会面临的重要挑战。

常见的重金属污染土修复方法,如化学修复^[4-5]、物理修复^[6]、植物修复^[7]普遍存在修复周期长、成本高、修复效果不稳定、二次污染等问题。因此,生物矿化技术在重金属污染修复中的应用逐渐成为研究热点,各种酶系统已被有效应用于不同有机污染物的修复^[8]。将基于尿素水解反应的微生物诱导碳酸盐沉淀(microbially induced carbonate precipitation, MICP)^[9]技术运用到污染土的重金属离子矿化/固化修复中,是一种高效环保的新型土壤重金属污染修复手段。Kumari等^[10]、Liu等^[11]、Napoli等^[12]的研究表明,MICP技术能显著降低土壤中重金属的可交换态含量,增加碳酸盐结合态含量,即有效固化/稳定化污染土中的重金属。尽管MICP技术优势明显,但细菌的筛选、接种、培养过程较为繁琐,而植物脲酶同样能起到分解尿素的作用,且植物的根、茎及种子中存在丰富的脲酶,因此,植物脲酶诱导碳酸钙沉淀(enzyme induced carbonate precipitation, EICP)技术得到快速发展。脲酶水解尿素生成碳酸根离子,在底物(尿素和氯化钙)的诱导下生成碳酸盐沉淀物,从而达到矿化重金属的目的。然而,对于农田土壤,其硬度和渗透系数对农作物的生长发育有一定影响^[13],虽然MICP/EICP技术处理重金属污染土无二次污染,但在矿化重金属的过程中会生成大量CaCO₃,造成土壤压实,降低了微量元素的浸出及其生物利用度^[14],对农作物生长发育造成影响。同时,Gat等^[15]和冀建华等^[16]研究发现,钙源和尿素的过量添加可能会导致CaCO₃的溶解、土壤

盐渍化和酸化,抑制作物生长。王威^[17]通过改进EICP工艺,研究了不添加钙源情况下污水灌溉钙质土壤中Cd的稳定化修复效果,发现游离Ca²⁺的添加增加了土壤酸性、土壤盐渍化,同时存在固有Cd的释放风险,而改进EICP技术通过提高土壤pH值和CaCO₃共沉淀降低了Cd的生物有效性。

生物诱导的矿物晶体会受到环境中生物或非生物的影响^[9],固化土在复杂环境中的毒性浸出特性直接决定了其是否具有长期稳定性及可利用性。查甫生等^[18]选取高钙粉煤灰固化锌铅污染土,研究了滤出液中金属离子浓度随干湿循环次数的变化规律,发现高钙粉煤灰能抑制重金属离子的滤出,且滤出液浓度随干湿循环次数的增加而增大。李江山等^[19]研究了经不同冻融循环周期后水泥固化铅污染土因压实度不同而引起的稳定性差异。Liu等^[20]通过半动态淋滤试验研究了冻融循环作用下固化锌污染土的长期稳定性,发现冻融循环对滤出液pH值的影响最小。但目前对MICP/EICP耐久性的研究大多针对生物胶结^[21]、固化粉砂^[22]等,对MICP/EICP技术修复重金属土壤的稳定性研究还较少。

笔者基于生物矿化重金属原理,同时考虑土地的适宜性和耕作方式等问题,在EICP技术基础上不添加CaCl₂,以减少CaCO₃的生成,提出一种对环境友好、成本低廉且适合河南黄泛区重金属污染耕地的新型免CaCl₂重金属污染土修复技术,采用脲酶矿化重金属离子修复铅、锌污染土,将土壤中的重金属矿化的同时,最大程度减少对土壤环境的干扰;通过测定修复后土样在干湿循环、冻融循环和不同酸液条件下的重金属离子浸出率、重金属赋存形态占比等参数变化,分析修复后土壤的稳定性,以为MICP/EICP技术更好地应用于重金属污染土的修复提供参考。

1 试验方案

1.1 试验材料

1) 试验土样。土样取自开封市郊区农田,属于

典型的黄泛区粉土。试验土样的基本物理性质为:最大干密度 1.67 g/cm^3 ,最优含水率 15.6% ,pH值 8.5 ,液限含水率 25.8% ,塑限含水率 16.4% ,塑性指数 9.4 。

2) 主要试剂。硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)、盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、氢氧化钠(NaOH)、冰醋酸(CH_3COOH)、硫酸(H_2SO_4),均为分析纯,所有原液制备和实验均使用去离子水。

3) 大豆脲酶溶液。市场购买的非转基因大豆破碎后过 0.5 mm 筛,加入去离子水,经搅拌、静置、离心、过滤得到。

1.2 污染土的制备

将定量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 分别溶于 300 mL 去离子水中,制成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,从中各取 100 mL 倒入 500 g 烘干的土样中,搅拌均匀,即得到含铅量和含锌量分别为 $1\ 200\text{ mg/kg}$ 的污染土。将制备好的铅、锌污染土在室内通风良好的条件下风干,放置一个月,得到待处理的重金属铅、锌污染土。

1.3 污染土的修复及参数测定

采用的EICP溶液包括3种,分别是大豆脲酶溶液、尿素溶液以及氯化钙和尿素的预混合溶液,大豆脲酶固化处理采用大豆脲酶溶液和尿素溶液混合,常规EICP固化处理采用大豆脲酶溶液和前述预混合溶液混合。

采用Tessier五步提取法,利用电感耦合等离子体光谱仪测定重金属离子的赋存形态。

利用艾德堡推拉力计测试未处理土样和大豆脲酶免 CaCl_2 及EICP技术两次拌合处理后的铅、锌污染土体表面强度。为了减小试验误差,在每个试样表面选取9个点进行测量,计算9个点土体表面强度的平均值。

利用TST-55型土壤渗透仪测定渗透系数,共设置3种工况(每种工况设3个平行试样):大豆脲酶免 CaCl_2 处理后的污染土、EICP技术处理过的污染土和未处理的污染土,对其进行饱和处理后,按照《土工试验方法标准》测试污染土试样的渗透系数。

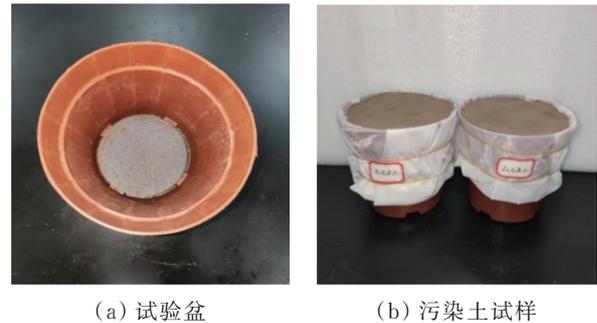
土壤pH值采用 $2.5:1$ 水土比浸提法,以水为浸提剂,水土比为 $2.5:1$,将pH计浸入土壤悬浊液时,构成一原电池,通过测定原电池的电动势得到土壤的pH值。

1.4 试验内容

1.4.1 干湿循环试验

将土样放入 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘干 24 h ,取出后用

400 目的尼龙布包裹,固定在底部放置透水石的试验盆中,如图1所示。再将试验盆放入方形塑料盆中,向方形盆中注水至没过透水石并高出试验土样底部 2 cm 。试样顶部出水后将土样取出,放入 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘干,此为一个干湿循环过程。每次循环均重新在盆中注水,分别在第 10 、 20 、 30 次干湿循环过程后测定污染土的pH值、重金属离子浸出率及重金属赋存形态参数。



(a) 试验盆

(b) 污染土试样

图1 污染土干湿循环试样

Fig. 1 Dry-wet cycle samples of contaminated soil

1.4.2 冻融循环试验

将修复后的土样装入密封袋后放入冻融循环试验机进行冻融循环试验。冻融试验条件设置为:冻结温度 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 、融化温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 。冻结 12 h 、融化 12 h 为一次冻融循环。试验共进行 30 次循环,分别在第 10 、 20 、 30 次冻融循环过程后测定污染土的pH值、重金属离子浸出率及重金属赋存形态参数。

1.4.3 酸雨淋滤试验

根据中国酸雨特点^[23],利用去离子水对硫酸和硝酸溶液进行稀释。控制稀释后的pH值分别为 3.5 (强酸雨)、 4.5 (典型酸雨)、 5.6 (临界酸雨)^[24]的模拟酸雨溶液和pH值为 7.5 的非酸雨溶液。

采用自制的污染土淋滤装置,通过蠕动泵模拟酸雨溶液进入到土样,控制流速在 30 mL/h ,保持淋滤高度一致,淋滤装置如图2所示。参考取样地历史气象资料^[25],收集淋出液总体积为 $1\ 200\text{ mL}$,约开封地区一个季度的降雨量。

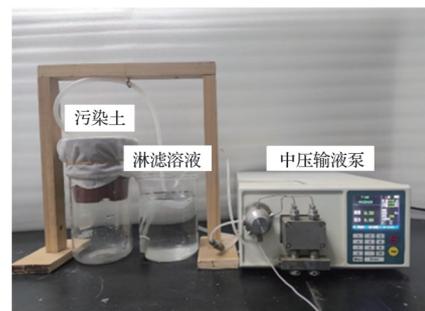


图2 酸雨淋滤装置

Fig. 2 Acid rain leaching device

2 结果与分析

2.1 固化修复效果分析

2.1.1 固化修复对可交换态重金属离子含量的影响

修复前和不同修复次数下Pb²⁺、Zn²⁺可交换态含量的变化如表1所示。从表1可以看出,随着修复次数的增加,可交换态重金属离子含量逐渐下降。经过一次修复后,土壤中可交换态Pb²⁺和Zn²⁺含量分别减少了69.41%、61.05%;修复两次后,大豆脲酶对重金属污染土固化修复效果基本达到稳定,再增加修复次数已不能明显减少土壤中可交换态重金属的含量,此时可交换态Pb²⁺的去除率达到85.14%,Zn²⁺的去除率达到74.43%。证明大豆脲酶固化修复方法能有效减少土壤中可交换态重金属的含量。

表1 土体中Pb²⁺、Zn²⁺可交换态含量的变化
Table 1 Changes in the content of exchangeable Pb²⁺, Zn²⁺ in soil

金属离子	处理次数	修复前/(mg/kg)	修复后/(mg/kg)	去除率/%
Pb ²⁺	1	138.6	42.4	69.41
	2	42.4	20.6	85.14
	3	20.6	19.8	85.71
Zn ²⁺	1	253.4	98.7	61.05
	2	98.7	64.8	74.43
	3	64.8	63.6	74.90

2.1.2 固化修复对土体表面强度的影响

图3为未处理、大豆脲酶固化处理和EICP技术处理后铅、锌污染土表面强度的测定结果。由图3可知,不同处理方式对土体表面强度都有提高,但提高程度相差较大,这是因为EICP技术处理时,脲酶水解尿素产生的CO₃²⁻与反应液中的CaCl₂及污染土中的阳离子反应生成碳酸钙或碳酸盐晶体,这些碳酸盐晶体尤其是碳酸钙能将松散的土颗粒胶结在一起,在土体表面形成一层硬壳,提高土体的表面强度,且碳酸钙本身具有一定强度,因此EICP技术处理的试样表面强度较高;大豆脲酶固化处理

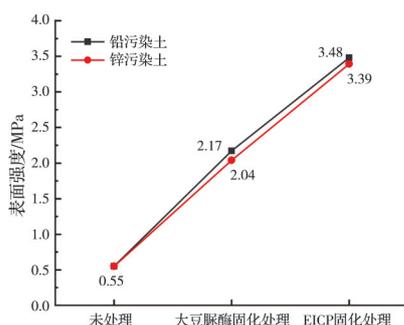


图3 固化处理对土体表面强度的影响

Fig. 3 Effect of curing treatment on soil surface strength

时,由于反应过程中未加入Ca²⁺,大豆脲酶水解尿素产生的CO₃²⁻只能与土体本身具有的阳离子发生反应,生成的碳酸盐较少,因此固化处理后试样表面强度提高较小。由于土体强度较大时不利于农作物的生长发育,与EICP技术相比,大豆脲酶固化处理能减少对土体表面强度的影响,更有利于应用到农田重金属污染土处理中。

2.1.3 固化修复对渗透系数的影响

图4为未处理、大豆脲酶固化处理和EICP技术处理后铅、锌污染土渗透系数的变化。由图4所示不同固化处理方法与土体渗透系数的关系可知,未处理铅、锌污染土的渗透系数为 5.64×10^{-3} cm/s;大豆脲酶固化处理后,土体渗透系数为 3.22×10^{-3} cm/s;EICP技术处理后,土体渗透系数为 9.34×10^{-5} cm/s;大豆脲酶和EICP固化处理后土体的渗透系数均有降低,但EICP技术处理后,土体渗透系数下降了两个数量级,而与未处理土体相比,大豆脲酶固化处理后的土体渗透系数变化较小。这是因为EICP固化处理时,粉土颗粒表面和缝隙逐渐被大量的CaCO₃晶体填充,导致土体的孔隙率降低,密实度增大,而大豆脲酶固化处理方式避免了CaCl₂的使用,减少了土体中CaCO₃的生成,因此固化处理后土体渗透系数变化较小。

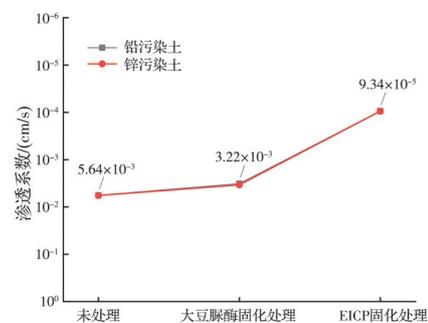


图4 固化处理对土体渗透系数的影响

Fig. 4 Effect of curing treatment on permeability coefficient of soil

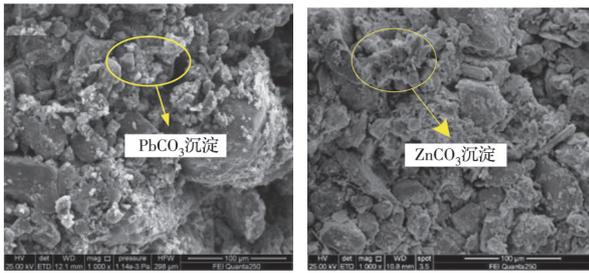
2.1.4 微观分析

将大豆脲酶固化处理后的铅、锌污染土放大1000倍,扫描电镜照片如图5所示。从图5可以明显观察到土颗粒表面分布着大量不规则晶体。采用XRD对固化处理后的铅、锌污染土成分进行分析发现,其中分别有PbCO₃、ZnCO₃生成,如图6所示。表明大豆脲酶能催化尿素水解产生CO₃²⁻并与污染土中的Pb²⁺、Zn²⁺结合生成碳酸盐沉淀,降低其迁移性,达到固化处理的目的。

2.2 干湿循环下的稳定性

2.2.1 干湿循环对土体pH值的影响

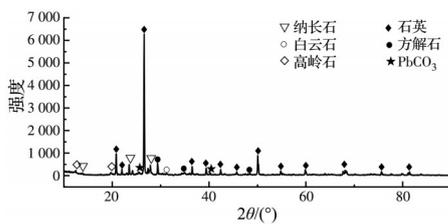
图7为修复后的铅、锌污染土pH值随干湿循环



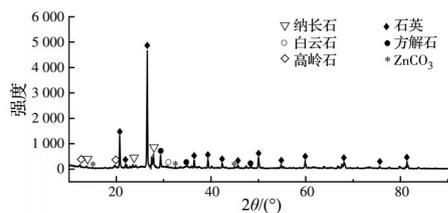
(a) 固化后铅污染土 SEM图 (b) 固化后锌污染土 SEM图

图 5 固化后污染土电镜图($\times 1000$)

Fig. 5 SEM images of contaminated soil after solidification ($\times 1000$)



(a) 固化后铅污染土 XRD图



(b) 固化后锌污染土 XRD图

图 6 固化后污染土 XRD图

Fig. 6 XRD patterns of contaminated soil after solidification

次数的变化规律。由图 7 可以发现,随着干湿循环次数的增加,经大豆脲酶固化修复后的铅、锌污染土的 pH 值呈下降趋势,整体偏中性,经 30 次干湿循环后,铅污染土的 pH 值从 8.64 降至 8.45,锌污染土的 pH 值从 8.62 降至 8.43。其原因是干湿循环会对土体的结构变化产生强烈影响,在土体湿润饱和过程中,通过孔隙水作用将土颗粒间紧密联结,而随着土体逐渐干燥,土颗粒表面形成较强的张力作用^[26],土颗粒间联结更加紧密,土体中的一些矿物成

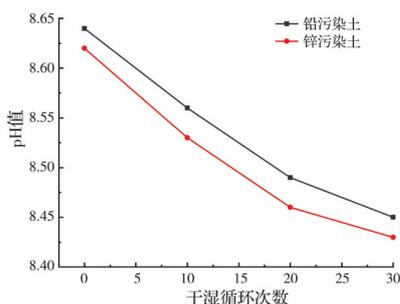


图 7 干湿循环对 pH 值的影响

Fig. 7 Effect of dry-wet cycles on pH

分也被包裹其中,导致土体 pH 值发生小幅变化。

2.2.2 干湿循环对重金属离子浸出率的影响

图 8 所示为干湿循环次数对修复后的铅、锌污染土重金属离子浸出率的影响。随着干湿循环次数的增加, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的浸出率变化趋势较一致,均表现为浸出液中离子浓度随着干湿循环次数的增加而升高。当干湿循环达到 30 次时, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 浸出率分别为 5.5%、5.6%,此时浸出液中离子浓度相比前期增长幅度较低、趋于稳定。

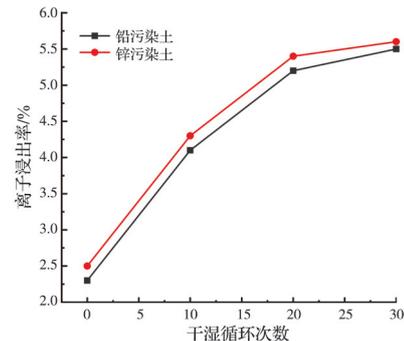


图 8 干湿循环对重金属离子浸出率影响

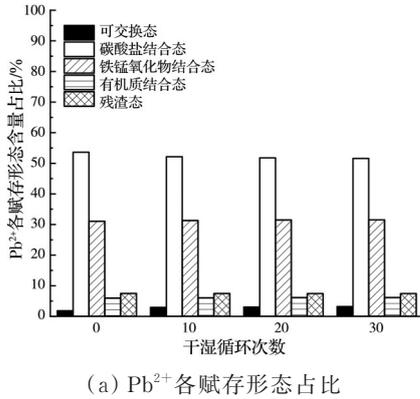
Fig. 8 Effect of dry-wet cycles on leaching rate of heavy metal ions

经大豆脲酶固化修复后,虽然铅、锌污染土的离子浸出率随干湿循环次数的增加变化规律一致,但锌污染土的离子浸出率高于铅污染土,这是因为在使用大豆脲酶对重金属污染土固化处理时,铅污染土的固化效果更好,土体中游离的重金属离子少于锌污染土,故浸出液中 Pb^{2+} 的浸出率低于 Zn^{2+} 。干湿循环过程中, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 离子的浸出主要是由于金属离子在反复干燥状态中因毛细作用力引起的土体内部孔壁坍塌和反复湿润状态下空气-水界面的塌陷^[27],每次干湿循环都会造成土体内部微裂缝及孔洞的增加^[28],导致重金属离子的浸出风险随之增加。因此,随着干湿循环次数的增加,经大豆脲酶固化处理后的铅、锌污染土的离子浸出率逐渐升高。

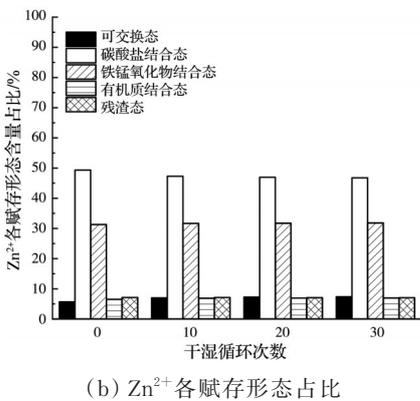
2.2.3 干湿循环对土壤重金属赋存形态的影响

图 9(a)、(b)分别为干湿循环条件下土样中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 各赋存形态占比的变化。由图 9 可知:随着干湿循环次数的增加,土样中碳酸盐结合态重金属含量逐渐减少,可交换态重金属逐渐增多,30 次干湿循环后,土中铅和锌可交换态含量分别增加 1.37%、1.71%。这是因为,多次干湿循环后土体结构性遭到严重破坏,且含水率的增加提高了土体的孔隙度,一部分被固定在碳酸盐晶体结构内的重金属离子重新释放出来,导致可交换态重金属离子含量增加。这表明,在干湿循环条件下,土体中可

交换态含量增加的主要原因是碳酸盐结合态含量的减少。



(a) Pb²⁺各赋存形态占比



(b) Zn²⁺各赋存形态占比

图 9 干湿循环作用下 Pb²⁺和 Zn²⁺不同赋存形态含量占比
Fig. 9 Percentage of different geochemical fractions of Pb²⁺ and Zn²⁺ under dry-wet cycles

2.3 冻融循环下的稳定性

2.3.1 冻融循环对土体 pH 值的影响

不同冻融循环次数对固化修复后的铅、锌污染土 pH 值的影响如图 10 所示。

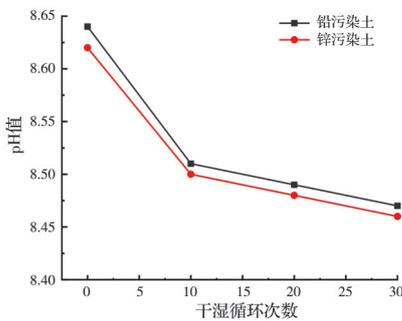


图 10 冻融循环对 pH 值的影响

Fig. 10 Effect of freeze-thaw cycles on pH

从图 10 可以看出,在不同冻融循环次数下,大豆脲酶固化处理后的铅、锌污染土 pH 值均呈下降趋势,变化规律相似。经 30 次冻融循环后,铅污染土的 pH 值从 8.64 降至 8.47,锌污染土的 pH 值从 8.62 降至 8.46。冻融循环使大豆脲酶固化处理的铅、锌污染土 pH 值变化较小。其原因可能为冻融

循环对土体结构有较强的破坏作用,影响土体中水分和盐分运动,进一步影响土体的物理性质,而随着冻融循环次数的增加,土体结构变化逐渐减弱,因此,在冻融循环前期土体 pH 值有较小幅度下降,之后趋于稳定。

2.3.2 冻融循环对重金属离子浸出率的影响

铅、锌污染土重金属离子浸出率与冻融循环次数的关系如图 11 所示。由图 11 可见,随着冻融循环次数的增加,铅、锌污染土土样均表现为浸出液中离子浓度随冻融循环次数的增加而提高,在 30 次冻融循环后,土样中 Pb²⁺、Zn²⁺ 浸出率分别为 5.9%、6.1%。

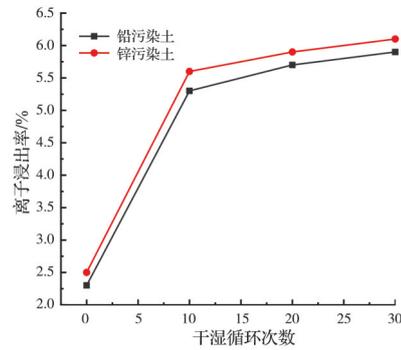


图 11 冻融循环对重金属离子浸出率的影响

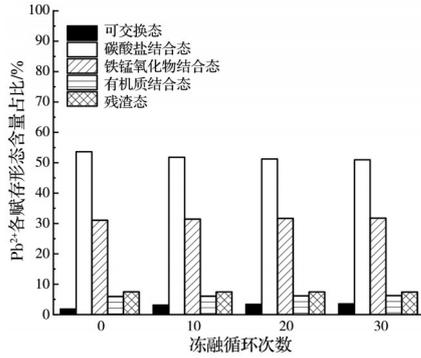
Fig. 11 Effect of freeze-thaw cycles on leaching rate of heavy metal ions

冻融循环是对土壤进行能量输入和输出的过程,也是土体从破坏到重建的过程。研究表明,土体结构的变化是由于冻融循环会使土体粗矿物颗粒发生机械性破碎^[29],而冻融循环作为强风化作用会使土体内部环境发生改变,固化修复后污染土的稳定性也会随之改变。在冻融循环作用下,游离水渗透贯穿土颗粒,溶解冲蚀固化产物,导致已固化的重金属离子重新进入土体的孔隙水中,最后融入浸出液中,导致浸出液中重金属离子浓度增加。

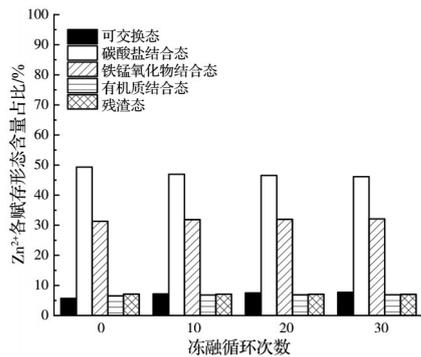
2.3.3 冻融循环对土壤重金属赋存形态的影响

图 12 为冻融循环条件下土样中 Pb²⁺和 Zn²⁺各赋存形态占比的变化。随着冻融循环次数的增加,经大豆脲酶固化修复后的铅、锌污染土中 Pb²⁺、Zn²⁺可交换态含量增加,碳酸盐结合态减少,铁锰氧化物结合态和有机质及硫化物结合态少量增加,残渣态基本保持不变。

因土体中含有一定的水分,在冻结、融化的过程中,土体内部产生膨胀或收缩,随着冻融循环次数的增加,土体中最薄弱的团聚体首先产生裂隙并不断发育,破坏土颗粒之间的联结,将一部分包裹的 Pb²⁺、Zn²⁺重新释放出来。同时冻融循环过程中温度的变化使土体发生吸热放热反应,进而影响土



(a) Pb^{2+} 各赋存形态占比



(b) Zn^{2+} 各赋存形态占比

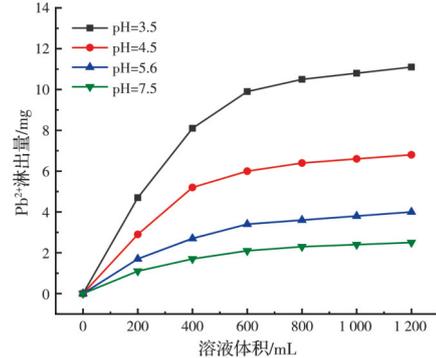
图 12 冻融循环作用下 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 不同赋存形态含量占比
Fig. 12 Percentage of different geochemical fractions of Pb^{2+} and Zn^{2+} under freeze-thaw cycles

体对重金属阳离子的吸附,且交换位点的暴露也可能使吸附于土体中的重金属离子被置换出来,导致土体中可交换态含量增加。

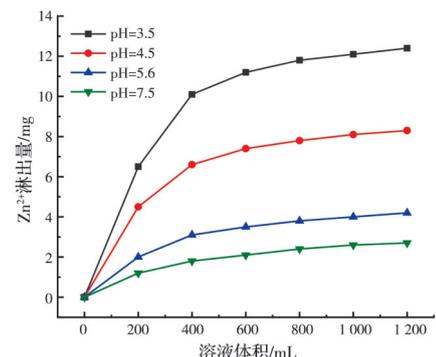
2.4 酸性环境下的稳定性研究

2.4.1 淋滤液 pH 值对淋出液重金属浓度的影响

图 13、图 14 为修复后的铅、锌污染土在不同 pH 值模拟酸雨淋滤作用下的重金属浸出关系图。可以看出,在酸雨淋滤前期,淋出液中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 含量增长较快,之后趋于稳定。大多数土壤是通过阳离子交换来平衡酸性土壤中过量的 H^+ ^[30],有研究发现,阳离子交换反应是一个快速反应,在酸雨淋滤初期对土壤起主要缓冲作用^[31]。由试验结果可知,随着酸雨模拟溶液 pH 值的增大,铅、锌污染土淋出液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 含量逐渐减少,原因是淋滤液酸性越强,土壤中阳离子缓冲机制越强烈,大量阳离子被土壤释放以消耗外来 H^+ ^[31]。且在相同 pH 值时,淋出液中 Zn^{2+} 的含量要高于 Pb^{2+} 的含量,与硫酸型酸雨淋出液相比,硝酸型酸雨淋出液中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 含量更高。从酸性溶液的络合能力及氧化还原性质出发,由于硫酸的络合能力较低且缺乏强氧化性,锌和铅污染土在硫酸溶液中的金属离子浸出量通常小于在硝酸溶液中的浸出量。

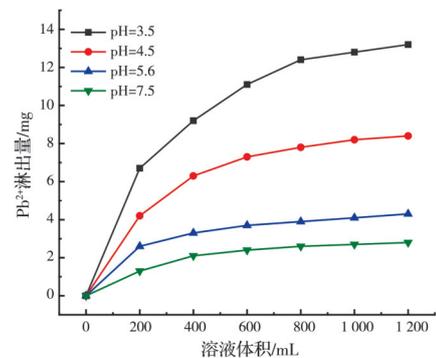


(a) Pb^{2+} 淋出量

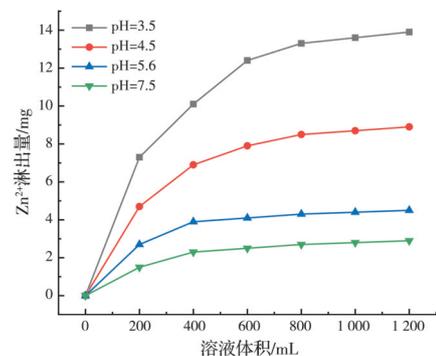


(b) Zn^{2+} 淋出量

图 13 硫酸型酸雨作用下 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的淋出量
Fig. 13 Leaching of Pb^{2+} and Zn^{2+} under sulfuric acid rain



(a) Pb^{2+} 淋出量



(b) Zn^{2+} 淋出量

图 14 硝酸型酸雨作用下 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的淋出量
Fig. 14 Leaching of Pb^{2+} and Zn^{2+} under nitric acid rain

2.4.2 淋出液重金属浓度对环境的影响

表2、表3分别为大豆脲酶固化处理后的铅、锌污染土在模拟硫酸和硝酸型酸雨淋滤作用下淋出液体积为1 200 mL时Pb²⁺、Zn²⁺的淋出浓度。

表 2 酸雨淋滤作用下 Pb²⁺淋出浓度

Table 2 Pb²⁺ leaching concentration under acid rain leaching

pH值	硫酸型酸雨/(mg/L)	硝酸型酸雨/(mg/L)
3.5	0.93	1.10
4.5	0.57	0.70
5.6	0.33	0.36
7.5	0.21	0.23

表 3 酸雨淋滤作用下 Zn²⁺淋出浓度

Table 3 Zn²⁺ leaching concentration under acid rain leaching

pH值	硫酸型酸雨/(mg/L)	硝酸型酸雨/(mg/L)
3.5	1.03	1.16
4.5	0.69	0.74
5.6	0.35	0.38
7.5	0.23	0.24

从表中可以看出,经大豆脲酶固化处理后的铅、锌污染土在pH值分别为3.5、4.5、5.6的模拟酸雨溶液和pH值为7.5的去离子水淋滤作用下,Pb²⁺、Zn²⁺淋出浓度均小于1.5 mg/L,远低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中规定的Pb²⁺滤出限值(5 mg/L)和Zn²⁺滤出限值(100 mg/L),满足规范中危险废弃物的处置要求。

2.4.3 淋滤液对土壤重金属赋存形态的影响

图15、图16分别为大豆脲酶固化处理的铅、锌污染土在不同pH值的硫酸型和硝酸型模拟酸雨淋滤作用下各结合形态含量的占比。由图可知,在模拟酸雨淋滤作用下,随着pH值的减小,修复后的铅、锌污染土中重金属离子赋存形态含量的变化主要是可交换态含量增多、碳酸盐结合态含量减少,其他含量虽有变化,但相对较小,并且在相同pH值的酸雨溶液淋滤作用下,硝酸淋滤作用下土体中Pb²⁺、Zn²⁺可交换态含量增加量要高于硫酸,说明大豆脲酶固化处理的铅、锌污染土在硫酸型酸雨作用下稳定性要高于硝酸型酸雨。

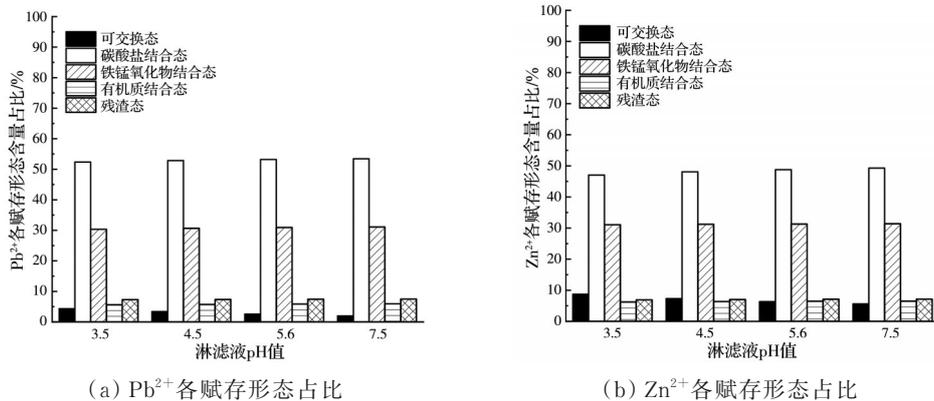


图 15 硫酸型酸雨作用下 Pb²⁺和 Zn²⁺各赋存形态占比

Fig. 15 Percentage of different geochemical fractions of Pb²⁺ and Zn²⁺ under sulfuric acid rain

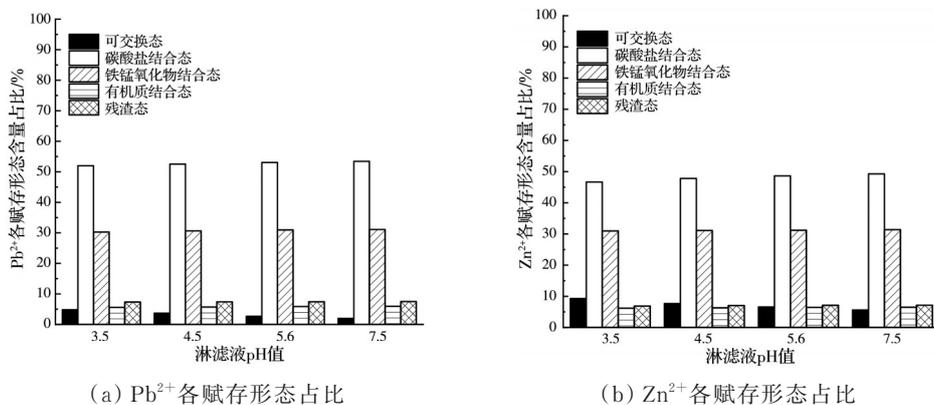


图 16 硝酸型酸雨作用下 Pb²⁺和 Zn²⁺各赋存形态占比

Fig. 16 Percentage of different geochemical fractions of Pb²⁺ and Zn²⁺ under nitric acid rain

3 结论

通过免除 EICP 过程中 CaCl_2 的添加,采用大豆脲酶固化农田土中重金属离子,开展了干湿循环、冻融循环、酸雨侵蚀等修复效果稳定性试验研究,主要结论如下:

1)与 EICP 固化处理的铅、锌污染土相比,经大豆脲酶免 CaCl_2 固化处理的铅、锌污染土表面强度明显降低,渗透系数有所提高,缓解了 EICP 固化处理后的土壤板结现象,有利于农作物生长。

2)常规 EICP 中,钙源的引入可能会导致 CaCO_3 溶解、土壤酸化等,而在干湿循环和冻融循环条件下,大豆脲酶免 CaCl_2 固化处理土体的 pH 值变化不大,总体呈下降趋势,经多次循环仍表现为弱碱性,为碳酸盐结合态提供了稳定的碱性环境,有利于修复后污染土的长期稳定性。

3)在干湿循环和冻融循环作用下,修复后污染土重金属离子浸出率的变化均表现为随着循环次数的增加而小幅度升高,其原因主要是干湿、冻融循环导致土体内部的结构性破坏,增加了重金属离子的浸出风险,即一部分被固定在碳酸盐晶体结构内的重金属离子被重新释放出来,表现为土壤重金属赋存形态中可交换态含量的增加和碳酸盐结合态含量的减少。

4)在酸雨溶液淋滤试验中, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 可交换态含量增加、碳酸盐结合态含量减少,且随着模拟酸雨溶液 pH 值的增大,淋出液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 含量逐渐减少。在相同 pH 值条件下,修复后的污染土在硫酸型酸雨作用下的稳定性要优于硝酸型酸雨。

参考文献

[1] 中华人民共和国生态环境部. 2021 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. [2022-05-26]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkqb/202205/P020220608338202870777.pdf>. The Ministry of Ecology and Environment of China. 2021 Ecological environment bulletin [EB/OL]. [2022-05-26]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkqb/202205/P020220608338202870777.pdf>. (in Chinese)

[2] 王凯, 孙星星, 秦光蔚, 等. 我国土壤改良修复工程技术研究进展[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(20): 40-48. WANG K, SUN X X, QIN G W, et al. Research progress of China's soil improvement and remediation engineering technology [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49(20): 40-48. (in Chinese)

[3] 曾映达, 程银汉, 瞿广飞, 等. 固体废物中重金属的固化/稳定化技术研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 2032-2047. ZENG Y D, CHENG Y H, QU G F, et al. Review on solidification/stabilization of heavy metals in solid waste [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(6): 2032-2047. (in Chinese)

[4] 薛清华, 黄凤莲, 梁芳, 等. EDTA/DTPA 与柠檬酸混合连续淋洗土壤中镉铅及其对土壤肥力的影响[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5): 74-78. XUE Q H, HUANG F L, LIANG F, et al. Continuous soil washing with EDTA/DTPA combined with citric acid for removing Cd and Pb and its impact on soil fertility [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(5): 74-78. (in Chinese)

[5] 杨甜莉, 黎金标, 陈功新. 不同淋洗剂对重金属镉污染土壤有效镉的去除[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(11): 128-134. YANG T L, LI J B, CHEN G X. Removal of effective state cadmium from heavy metal cadmium contaminated soil by different eluant [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(11): 128-134. (in Chinese)

[6] 姚高扬. 热解析-低温等离子体处理含汞土壤实验研究 [D]. 江西 抚州: 东华理工大学, 2017. YAO G Y. Experimental study on the treatment of mercury containing soil by thermal desorption and low temperature plasma [D]. Fuzhou, Jiangxi: East China Institute of Technology, 2017. (in Chinese)

[7] HE C Q, ZHAO Y P, WANG F F, et al. Phytoremediation of soil heavy metals (Cd and Zn) by castor seedlings: Tolerance, accumulation and subcellular distribution [J]. Chemosphere, 2020, 252: 126471.

[8] KAVAMURA V N, ESPOSITO E. Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metals [J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(1): 61-69.

[9] 周应征, 管大为, 成亮. 微生物诱导碳酸盐在土体加固中的应用进展[J]. 高校地质学报, 2021, 27(6): 697-706. ZHOU Y Z, GUAN D W, CHENG L. Review on application of microbially induced carbonate precipitation (MICP) for soil stabilization [J]. Geological Journal of China Universities, 2021, 27(6): 697-706. (in Chinese)

[10] KUMARI D, PAN X L, LEE D J, et al. Immobilization of cadmium in soil by microbially induced carbonate precipitation with *Exiguobacterium undae* at low temperature [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 94: 98-102.

[11] LIU L W, LI W, SONG W P, et al. Remediation tech-

- niques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 633: 206-219.
- [12] NAPOLI M, CECCHI S, GRASSI C, et al. Phytoextraction of copper from a contaminated soil using arable and vegetable crops [J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 122-129.
- [13] 付娟, 马仁明, 贾燕锋, 等. 机械压实对农田土壤性质及土壤侵蚀的影响研究进展[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(增刊1): 27-36.
- FU J, MA R M, JIA Y F, et al. Research progress on the influence of mechanical compaction on farmland soil properties and soil erosion [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2022, 38 (Sup 1): 27-36. (in Chinese)
- [14] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review [J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215-225.
- [15] GAT D, RONEN Z, TSESARSKY M. Long-term sustainability of microbial-induced CaCO₃ precipitation in aqueous media [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 524-531.
- [16] 冀建华, 李絮花, 刘秀梅, 等. 硅钙钾镁肥对南方稻田土壤酸性和盐基离子动态变化的影响[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(2): 583-592.
- JI J H, LI X H, LIU X M, et al. Effects of fertilizer of calcium silicon magnesium potassium on the dynamics of soil acidity and exchangeable base cation in paddy field of Southern China [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30(2): 583-592. (in Chinese)
- [17] 王威. EICP技术稳定化修复污灌镉污染钙质土壤的适应性及其改进[D]. 兰州: 兰州大学, 2023.
- WANG W. Adaption and improvement of EICP technology for stabilization of cadmium-contaminated calcareous soil under wastewater irrigation [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2023. (in Chinese)
- [18] 查甫生, 王连斌, 刘晶晶, 等. 高钙粉煤灰固化重金属污染土的工程性质试验研究[J]. *岩土力学*, 2016, 37(增刊1): 249-254.
- ZHA F S, WANG L B, LIU J J, et al. Experimental study on engineering properties of heavy metal contaminated soil solidified by high calcium fly ash [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2016, 37(Sup 1): 249-254. (in Chinese)
- [19] 李江山, 王平, 张亭亭, 等. 铅污染土固化体冻融循环效应和微观机制[J]. *岩土工程学报*, 2016, 38(11): 2043-2050.
- LI J S, WANG P, ZHANG T T, et al. Effect of freeze-thaw cycle on engineering properties and microstructure of stabilized/solidified lead contaminated soil treated by cement [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2016, 38(11): 2043-2050. (in Chinese)
- [20] LIU J J, ZHA F S, XU L, et al. Zinc leachability in contaminated soil stabilized/solidified by cement-soda residue under freeze-thaw cycles [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 186: 105474.
- [21] XU Z B, XU X Y, TSANG D C W, et al. Contrasting impacts of pre- and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 1362-1370.
- [22] SHARMA M, SATYAM N, REDDY K R. Effect of freeze-thaw cycles on engineering properties of bio cemented sand under different treatment conditions [J]. *Engineering Geology*, 2021, 284: 106022.
- [23] 常锦, 杨和平, 肖杰, 等. 酸雨入渗膨胀土的水土化学试验与作用机理分析[J]. *岩土工程学报*, 2022, 44(8): 1483-1492.
- CHANG J, YANG H P, XIAO J, et al. Soil-water chemical tests and action mechanism of acid rain infiltration into expansive soil [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2022, 44(8): 1483-1492. (in Chinese)
- [24] 李如艳, 崔红标, 刘笑生, 等. 模拟酸雨对磷酸二氢钾钝化污染土壤Cu、Cd、Pb和P释放的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 227-234.
- LI R Y, CUI H B, LIU X S, et al. Effects of simulated acid rain on release of Cu, Cd, Pb and phosphorus in contaminated soil immobilized by potassium dihydrogen phosphate [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(1): 227-234. (in Chinese)
- [25] 杨永辉, 武继承, 张玉亭, 等. 耕作与保墒措施对小麦不同生育阶段水分利用及产量的影响[J]. *华北农学报*, 2016, 31(3): 184-190.
- YANG Y H, WU J C, ZHANG Y T, et al. Effects of tillage, moisture conservation on water use and yield in wheat at different growth stages [J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2016, 31(3): 184-190. (in Chinese)
- [26] SUN X H, MIAO L C, WANG H X, et al. Research on freeze-thaw and dry-wet durability of enzymatic calcification for surface protection [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(11): 16762-16771.
- [27] FLURY M, ARAMRAK S. Role of air-water interfaces in colloid transport in porous media: A review [J]. *Water Resources Research*, 2017, 53(7): 5247-5275.
- [28] FAKHRABADI A, GHADAKPOUR M, CHOOBASTI A J, et al. Evaluating the durability, microstructure and mechanical properties of a clayey-sandy soil stabilized with copper slag-based geopolymer against wet-

- ting-drying cycles [J]. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 2021, 80(6): 5031-5051.
- [29] 宋洁, 李晓宁, 赵丽, 等. 川西北高寒区冻融交替作用后土壤水热运移模拟研究[J]. *水土保持研究*, 2023, 30(1): 274-281.
- SONG J, LI X N, ZHAO L, et al. Simulation study on movement mechanisms of water and heat after freeze-thaw cycles in northwest Sichuan Plateau based on hydrous model [J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2023, 30(1): 274-281. (in Chinese)
- [30] MAYER R, ULRICH B. Acidity of precipitation as influenced by the filtering of atmospheric sulphur and nitrogen compounds-its role in the element balance and effect on soil [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1977, 7(3): 409-416.
- [31] 廖柏寒, 李长生. 土壤对酸沉降缓冲机制探讨[J]. *环境科学*, 1989, 10(1): 30-34, 96.
- LIAO B H, LI C S. Buffering mechanism of soil for acidic precipitation [J]. *Environmental Science*, 1989, 10(1): 30-34, 96. (in Chinese)

(编辑 胡英奎)