

# 用纯水提取-草酸冷冻还原法修复 Cr(VI) 污染土壤

孟美真<sup>1</sup>, 王楠<sup>1,2</sup>, 秦雨菲<sup>1</sup>, 于舒弋<sup>1</sup>, 康春莉<sup>1</sup>

(1. 吉林大学 新能源与环境学院, 长春 130012;

2. 生态环境部 松辽流域生态环境监督管理局, 生态环境监测与科学研究中心, 长春 130102)

**摘要:** 通过实验室模拟研究将纯水提取与冷冻法相结合修复 Cr(VI) 污染土壤的可行性。结果表明, 对于 1 000 mg/kg Cr(VI) 污染土壤, 利用纯水进行提取, 总铬的提取率约为 35%, 该结果与常规的草酸提取法相近。向纯水提取液中加入草酸, 使其浓度为 500  $\mu\text{mol/L}$ , 冷冻结冰后, 提取液中 Cr(VI) 的还原率达 97%。NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 的去除效果有微弱的抑制作用。紫外吸收光谱、X 射线光电子能谱、红外光谱和三维荧光光谱测试结果表明, 该方法的作用原理为草酸提供 H<sup>+</sup>, 土壤中的溶解性有机质(DOM)作为还原剂, 通过冷冻浓缩效应使土壤提取液中六价铬被还原。可见, 纯水提取与草酸冷冻法相结合可用于异位修复 Cr(VI) 污染土壤, 并可减少化学试剂的用量, 有利于维护土壤理化性质的稳定。

**关键词:** 铬; 土壤; 纯水提取; 草酸还原; 冷冻; 异位修复

**中图分类号:** X131 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2024)02-0464-09

## Remediation of Cr(VI)-Contaminated Soil by Pure Water Extraction Combined with Oxalic Acid Freezing Reduction Method

MENG Meizhen<sup>1</sup>, WANG Nan<sup>1,2</sup>, QIN Yufei<sup>1</sup>, YU Shuyi<sup>1</sup>, KANG Chunli<sup>1</sup>

(1. College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Ecological Environment Monitoring and Scientific Research Center of Songliao Basin Ecological Environment Supervision Administration, Ministry of Ecology and Environment, Changchun 130102, China)

**Abstract:** The feasibility of remediation of Cr(VI)-contaminated soil by combining pure water extraction and freezing method was studied through laboratory simulation. The results show that for 1 000 mg/kg Cr(VI)-contaminated soil, the extraction rate of total chromium is about 35% by using pure water for extraction, which is similar to the conventional oxalic acid extraction method. After freezing and icing, oxalic acid was added to the pure water, extraction solution at a 500  $\mu\text{mol/L}$ , the reduction rate of Cr(VI) in the extraction solution reaches 97%. NaCl, NaNO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> have a weak inhibitory effect on removal efficiency of Cr(VI). The ultraviolet absorption spectrum, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectra, and 3D fluorescence spectroscopy tests show that the working principle of the method is that oxalic acid provides H<sup>+</sup>, and dissolved organic matter (DOM) in the soil acts as a reducing agent, hexavalent chromium in the soil extract is reduced through the freeze-concentration effect. Therefore, the combination of pure water extraction and oxalic acid freezing method can be used for the ex-situ remediation of Cr(VI)-contaminated soil, and can decrease

收稿日期: 2023-08-30.

**第一作者简介:** 孟美真(2000—), 女, 汉族, 硕士研究生, 从事环境化学的研究, E-mail: 1530750480@qq.com. **通信作者简介:** 康春莉(1963—), 女, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 从事环境化学的研究, E-mail: kangcl@jlu.edu.cn.

**基金项目:** 国家自然科学基金(批准号: 41977314).

the usage of chemical reagents, which is conducive to maintaining the stability of soil physicochemical properties.

**Keywords:** chromium; soil; pure water extraction; oxalic acid reduction; freezing; ex-situ remediation

土壤重金属污染是我国面临的重要环境污染问题之一, 被重金属污染的土壤极大危害人体健康和生态环境<sup>[1-2]</sup>. 据统计, 我国受重金属污染的土壤约有 2 000 万  $\text{hm}^2$ , 对我国生态环境、食品安全和农业发展构成严重威胁<sup>[3]</sup>. 目前构成土壤中重金属污染的元素主要有铬、镉、汞、铜、锌、砷、铅等, 其中铬(Cr)在土壤中的残留时间长、毒性大、累积性强, 对生态环境危害极大. 土壤中的 Cr 主要以 Cr(VI)和 Cr(III)的形式存在, 其中 Cr(VI)主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{HCrO}_4^-$  等离子形式存在, 迁移性强, 且毒性大, 具有致癌作用. 因此对土壤中 Cr(VI)的修复治理受到广泛关注. 研究能高效去除 Cr(VI), 同时成本低、对土壤破坏小的修复技术具有重要的实际意义.

Cr(VI)污染土壤的修复方法主要包括土壤淋洗法、氧化还原法和稳定/固定法<sup>[4-5]</sup>. 淋洗法通常用淋洗液将土壤中的重金属淋出, 将其转移到液相中进行处理, 从而达到将重金属 Cr(VI)从土壤中去的目的. 氧化还原法通常向土壤中添加还原剂, 如零价铁( $\text{Fe}^0$ )、亚铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )以及硫化物等, 将土壤中 Cr(VI)还原成毒性较低的 Cr(III), 形成 Cr(III)的氢氧化物或铁铬的氢氧化物沉淀<sup>[6-7]</sup>. 稳定/固定法通常在土壤中添加水泥、石灰、粉煤灰、钢渣等稳定剂或固化剂, 与 Cr(VI)污染的土壤混合以固定其中的 Cr, 通过减小 Cr 的迁移性而降低其在环境中的危害. 氧化还原法和稳定/固定法不能将 Cr 从土壤中去, 且加入的还原剂或稳定剂会影响土壤的理化性质和结构, 不利于土壤的再利用<sup>[8]</sup>. 淋洗法对土壤中 Cr(VI)的去除较彻底, 具有修复所需时间较短、工艺简单和成本较低等优点, 因而在实际土壤修复中应用较多<sup>[9-10]</sup>. 淋洗法常用的淋洗剂主要是各种酸类化合物, 包括柠檬酸、草酸、酒石酸和盐酸<sup>[11-13]</sup>. 其中草酸具有较好的修复效果.

近年来, 有关溶液结冰过程中冷冻浓缩效应对化学反应的加速作用受到研究者的重视<sup>[14]</sup>. 在冷冻浓缩效应作用下, 化学物质在低浓度时可迅速发生反应. 将冷冻浓缩效应用于 Cr(VI)污染土壤的修复, 会减少化学试剂的用量, 从而减小修复过程对土壤理化性质的影响. 研究表明, Cr(VI)在结冰过程中可被多种有机酸还原<sup>[15]</sup>. 基于此, 本文研究 Cr(VI)污染土壤的纯水提取-草酸冷冻还原法对土壤中 Cr(VI)修复的可行性, 研究结果将为 Cr 污染土壤的治理与修复提供新途径.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )和草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )购于国药集团化学试剂有限公司, 二苯碳酰二肼( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ )购于天津市大茂化学试剂有限公司, 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )和丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )购于北京化工厂, 以上试剂均为分析纯试剂. 溴化钾( $\text{KBr}$ )购于国药集团化学试剂有限公司, 为色谱纯试剂. 所有试剂均未经进一步处理而直接使用. 实验用水为自制超纯水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

### 1.2 供试土壤

实验所用土壤样品采集于长春市近郊农田, 为典型黑土. 选取 0~10 cm 表层土样. 将土壤样品置于塑料密封袋中运回实验室, 自然风干后捣碎, 过 2 mm 筛. 土壤的基本理化性质列于表 1.

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of sampling soil

pH 值	含水率/%	$w$ (有机质)/%	CEC/( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	电导率/( $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	机械组成/%		
					黏粒	粉粒	砂粒
5.3	2.42	1.36	12.9	50.8	14.2	70.7	15.0

根据国际制土壤质地分类标准, 该农田土壤属于粉砂壤土. 称取 2.828 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (含 Cr

1 000 mg), 用一定量去离子水溶解后, 加入 1 000 g 上述过筛后的土样中, 充分混合后, 老化一个月, 使 Cr(VI) 分布稳定, 然后自然风干, 即得到 1 000 mg/kg 的 Cr(VI) 污染土壤.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 纯水提取土壤中的 Cr(VI)

称取一定质量的 Cr(VI) 污染土样于锥形瓶中, 加入去离子水, 使固液比( $m(\text{固}) : V(\text{液})$ ) = 1 : 20. 磁力搅拌 1 h 后, 将悬浊液全部转移至离心管中, 在 6 000 r/min 转速下离心 10 min, 将上清液过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜抽滤, 得到土壤 Cr(VI) 的纯水提取液.

#### 1.3.2 纯水提取液-草酸冷冻还原 Cr(VI)

取一定体积的 Cr(VI) 纯水提取液, 向其中加入一定浓度的草酸溶液, 摇匀. 分别取 15 mL 上述溶液于若干玻璃管(长 15 cm, 直径 1 cm)中, 放入  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  冰柜冷冻. 在冷冻过程中, 每隔 30 min 取样, 样品融化后测定溶液中的 Cr(VI) 浓度, 每次取 3 个平行样.

### 1.4 分析方法

#### 1.4.1 Cr(VI) 和总 Cr 的分析方法

采用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(VI). 取 15 mL 待测样品, 加入  $V(\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=50\%) : V(\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4)=50\%) = 1 : 1$  的混合溶液 0.3 mL, 摇匀, 加入 0.6 mL 显色剂(二苯碳酰二肼), 摇匀, 显色 7~10 min. 于 540 nm 波长处, 用 30 mm 光程比色皿测定吸光度, 通过标准曲线计算 Cr(VI) 含量. 采用火焰原子吸收分光光度法测定总 Cr, 仪器为原子吸收光谱仪(AA-6880 型, 日本岛津公司)<sup>[16]</sup>.

#### 1.4.2 土壤理化性质的分析方法

采用直接电极法测定土壤的 pH 值, 仪器为 pH 计(PHS-3C 型, 上海雷磁科学仪器厂); 采用称重法测定土壤含水率; 采用氧化法测定土壤及土壤提取液中有有机质(TOC)含量, 仪器为 TOC 分析仪(AA-6000CF 型, 日本岛津公司)<sup>[17]</sup>; 采用离子色谱法测定土壤提取液中无机离子( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )含量, 仪器为离子色谱仪(ICS-900 型, 美国 Thermo Fish Scientific 公司)<sup>[18]</sup>; 采用激光衍射法测定土壤粒径分布, 仪器为激光粒度分布仪(MS-2000 型, 英国 Malvern 公司); 采用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量(CEC)<sup>[19]</sup>.

#### 1.4.3 土壤提取液的表征分析

利用荧光光谱仪(F-2700 型, 日本 HITACHI 公司)测定土壤提取液的三维荧光光谱, 激发波长  $E_x$  的扫描范围为 200~600 nm, 发射波长  $E_m$  的扫描范围为 200~600 nm; 间隔 5 nm, 扫描速度为 2 000 nm/min, 狭缝为 10 nm. 利用 Fourier 红外光谱仪(Impact 410 型, 美国 Nicolet 公司)测定土壤提取液的 Fourier 红外光谱, 将反应前后的样品溶液冻干, 称取冻干样品粉末约 1 mg, 与 100 mg 烘干的 KBr 混合, 于玛瑙研钵中研磨均匀后, 在 10 t/cm<sup>2</sup> 压力下压片 4 min, 压成透明薄片后进行测试; 光谱波数范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ . 利用紫外分光光度计(UV3000S 型, 日本 Shimadzu 公司)测定土壤提取液的紫外-可见吸收光谱. 利用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250XI 型, 美国 Thermo Fish Scientific 公司, 单色 Al  $K\alpha$  光源( $h\nu=1\ 486\ \text{eV}$ )为辐射源)测定样品的 X 射线光电子能谱(XPS).

### 1.5 数据处理方法

采用 Excel 2016 软件进行统计分析, 采用 Origin 2018 绘图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纯水提取土壤 Cr(VI) 的效果

草酸淋洗法是修复 Cr(VI) 污染土壤的常规方法, 草酸淋洗液的浓度大多数在 0.1 mol/L 以上<sup>[20]</sup>. 为比较纯水和草酸对 Cr(VI) 提取的效果, 分别用 0.1 mol/L 的草酸和纯水对土壤中的 Cr(VI) 进行提取, 实验结果如图 1 所示. 由图 1(A) 可见, 提取时间对总 Cr 的提取效率影响较小, 当提取时间为 1~8 h 时, 纯水和草酸溶液中总 Cr 的提取率基本保持在 30%~35%, 即提取 1 h, 其提取过程基本达

到平衡. 但草酸和纯水提取对 Cr(VI) 形态的影响区别较大: 在草酸提取液中几乎检测不到 Cr(VI), 说明在提取过程中 Cr(VI) 几乎完全被草酸还原为 Cr(III); 而用纯水提取出的 Cr(VI) 和总 Cr 含量基本相等, 说明由于没有还原剂存在, 纯水提取的 Cr(VI) 没有发生还原反应. 因此, 由提取率可见, 用纯水对 Cr(VI) 污染的土壤进行淋洗, 效率较高, 并能减少化学试剂的用量, 有利于保持土壤理化性质的稳定.

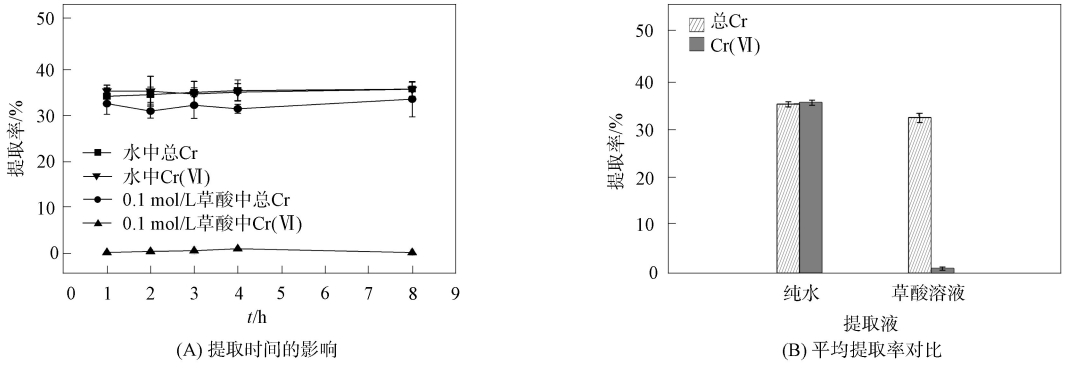


图 1 纯水和草酸溶液对土壤中 Cr 的提取效果

Fig. 1 Extraction effect of pure water and oxalic acid solution on Cr from soil

Cr(VI) 污染土壤的纯水提取液中 Cr(VI) 的初始浓度为 308.4  $\mu\text{mol/L}$ , pH = 5.6, TOC 值为 10.6 mg/L. 因此, 纯水淋洗过程中不但将 Cr(VI) 洗脱下来, 而且洗脱下来部分溶解性有机质 (DOM). 将该提取液放置 24 h, 提取液中 Cr(VI) 浓度没有变化, 说明常温下提取液中 Cr(VI) 不能被其中的 DOM 还原. 将该提取液直接冷冻结冰, 融化后发现提取液中 Cr(VI) 浓度、pH 值以及 TOC 值均未发生明显变化, 说明在冻融过程中提取液中的 Cr(VI) 也不能被其中的 DOM 还原. 这是由于 Cr(VI) 氧化 DOM 的反应通常在酸性条件下进行, 只有在酸性条件下, Cr(VI) 才具有较强的氧化性<sup>[21]</sup>.

## 2.2 纯水提取液-草酸冷冻法去除提取液中的 Cr(VI)

由于水溶液中 Cr(VI) 被草酸还原的反应在结冰过程中可被显著加速<sup>[22]</sup>. 因此, 本文研究向 Cr(VI) 污染土壤的纯水提取液中加入草酸后冷冻对 Cr(VI) 的去除效果.

### 2.2.1 草酸浓度的影响

Cr(VI) 污染土壤的纯水提取液中  $c(\text{Cr(VI)}) = 308.4 \mu\text{mol/L}$ , 向其中加入草酸后冷冻, 发现提取液中 Cr(VI) 的浓度明显降低. 不同浓度草酸对提取液中 Cr(VI) 去除率的影响如图 2 所示. 草酸冷冻法还原 Cr(VI) 的动力学参数列于表 2. 由表 2 可见, 不同浓度草酸作用下提取液中 Cr(VI) 去除的动力学过程符合一级动力学方程. 由图 2 和表 2 可见, 加入草酸对 Cr(VI) 的去除有明显的促进效果, 并且草酸浓度越大, Cr(VI) 的还原效果越好, 即 Cr(VI) 的去除率越高. 当加入草酸浓度为 500  $\mu\text{mol/L}$  时, 结冰 90 min, 提取液中 Cr(VI) 的去除率达 95.6%, 结冰 3 h, Cr(VI) 基本还原完全. 当草酸浓度增大至 1 000  $\mu\text{mol/L}$  时, Cr(VI) 的去除率未明显增加. 因此, 500  $\mu\text{mol/L}$  草酸可视为最佳草酸用量.

表 2 草酸冷冻法还原 Cr(VI) 的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for reduction of Cr(VI) by oxalic acid freezing method

草酸浓度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	一级动力学方程 $\ln(c_t/c_0) = kt$	表观反应速率常数 $k/\text{min}^{-1}$	$R^2$
100	$y = -0.0010x - 0.0304$	0.0010	0.9198
200	$y = -0.0027x - 0.0509$	0.0027	0.8856
300	$y = -0.0046x - 0.1247$	0.0046	0.8562
500	$y = -0.0209x - 0.4074$	0.0209	0.8974
1 000	$y = -0.0345x - 0.5839$	0.0345	0.8063

### 2.2.2 无机盐的影响

土壤中存在大量的无机盐离子, 它们可能会影响提取液中 Cr(VI) 的还原效果. 为考察无机盐对结冰过程中 Cr(VI) 还原的影响, 先向土壤纯水提取液中加入 1 000  $\mu\text{mol/L}$  的无机盐 (NaCl,  $\text{NaNO}_3$ ,

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 再进行草酸冷冻实验, 结果如图 3 所示.

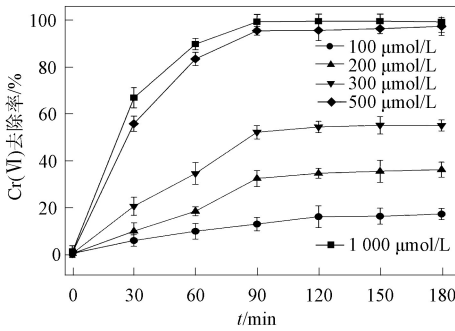


图 2 草酸浓度对冷冻法去除提取液中 Cr(VI) 的影响

Fig. 2 Effect of oxalic acid concentration on removal of Cr(VI) from extraction solution by freezing method

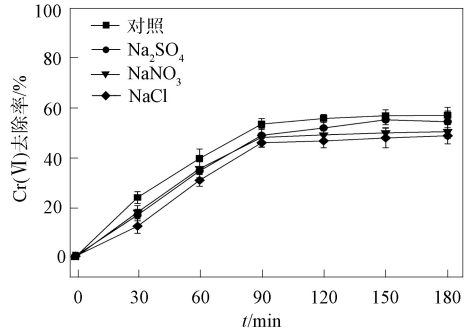


图 3 无机盐对草酸冷冻法去除提取液中 Cr(VI) 的影响

Fig. 3 Effect of inorganic salts on removal of Cr(VI) from extraction solution by oxalic acid freezing method

由图 3 可见, 加入 3 种无机盐对纯水提取液中 Cr(VI) 的冷冻还原均具有一定的抑制作用. 由于冰中存在大量的准液层, 溶质在准液层中发生富集, 但准液层的占比受溶质浓度影响, 若溶液中溶质浓度变大, 则准液层变厚, 因此准液层中的溶质浓度下降<sup>[23]</sup>. 加入 3 种无机盐均导致准液层变厚, 从而使 Cr(VI) 的去除率下降. NaCl 比 NaNO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的抑制效果更明显, 这是由于不同无机盐的阴阳离子进入冰晶的速率不同, 使得冰晶与准液层分别带有不同电荷, 从而产生电势差, 称为冷冻电势<sup>[24]</sup>. 结冰过程中冷冻电势的存在促进了冰晶与准液层液相间的质子(H<sup>+</sup>)迁移. 当无机盐中的阳离子更易进入冰晶时, 冰晶带正电荷, 从而冰晶中的 H<sup>+</sup> 向准液层中迁移. 当无机盐中的阴离子更易进入冰晶时, 冰晶带负电荷, 此时准液层中的 H<sup>+</sup> 向冰晶中迁移<sup>[25]</sup>. Cr(VI) 在冰中的还原是消耗 H<sup>+</sup> 的过程, 由于 NaCl 使冰晶带负电荷, 使准液层中的 H<sup>+</sup> 向冰晶中迁移, 导致准液层中 H<sup>+</sup> 减少, 因此 Cr(VI) 的还原被进一步抑制. 而 NaNO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的冷冻电势符号与 NaCl 相反, 这可能会对 Cr(VI) 的还原产生促进作用, 从而抵消了一部分由准液层变厚而导致的抑制作用<sup>[26]</sup>.

为进一步评估无机盐对冷冻还原 Cr(VI) 的影响, 采用离子色谱法测定土壤纯水提取液中常见阴离子的浓度, 结果列于表 3. 由表 3 可见, 提取液中 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度均小于 60 μmol/L, 其中 Cl<sup>-</sup> 浓度最高, 为 55.8 μmol/L, 远小于实验中的离子浓度(1 000 μmol/L). 据此推测土壤纯水提取液中无机盐离子对 Cr(VI) 的冷冻还原抑制作用较小. 在实际应用中, 土壤中无机盐离子对该方法的实际效果不会产生较大影响.

表 3 纯水提取液中的主要阴离子浓度

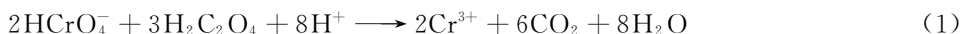
Table 3 Concentration of main anions in pure water extraction solution

离子种类	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
浓度	18.5	55.8	22.9	28.8

### 2.3 草酸冷冻法去除 Cr(VI) 的反应机理

图 4 为草酸浓度为 500 μmol/L 时草酸冷冻法体系的紫外吸收(UV)光谱. 由图 4 可见, Cr(VI) 在 257, 350 nm 处存在明显的吸收峰, 而草酸在该范围内并没有明显的吸收, 因而对 Cr(VI) 的 UV 光谱没有影响. 纯水提取液在 257, 350 nm 处存在 2 个吸收峰, 在加入草酸冷冻后, 吸收峰的强度显著降低, 几乎消失, 说明体系中 Cr(VI) 被迅速消除. 图 5 为反应溶液冻干后测得 Cr 2p<sup>3/2</sup> 的 XPS. 其中结合能为 579.5 eV 的峰对应 Cr(VI), 结合能为 578.5, 577.5, 576.4 eV 的峰对应 Cr(III)<sup>[27]</sup>, 表明草酸冷冻法将六价 Cr 还原形成三价 Cr.

结冰过程中 Cr(VI) 与草酸的反应<sup>[28]</sup>可表示为



反应过程中 Cr(VI) 被还原成 Cr(III). 若按式(1), 反应后体系 TOC 应明显减少. 但研究发现, 结冰反应后体系 TOC 并没有明显变化. 因此推测体系发生了如下反应<sup>[29]</sup>:



这是由于土壤中含有大量 DOM, 其中较多 DOM 含有活性成分, 在酸性条件下更易充当还原剂. 因而草酸在这里仅起提供  $\text{H}^+$  的作用. 实验结果表明, 当加入草酸浓度为  $500 \mu\text{mol/L}$  时, 反应完成后体系的 pH 值约增加 1 个单位.

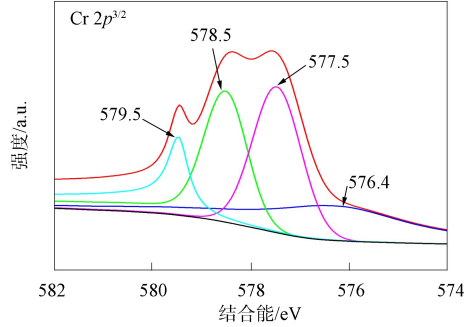
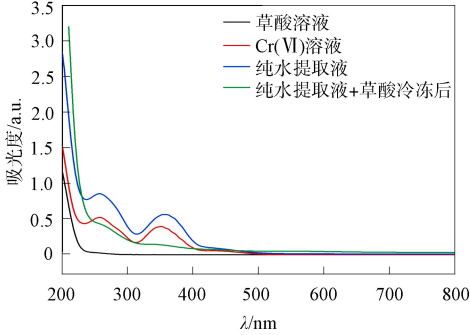


图 4 草酸冷冻法还原 Cr(VI) 体系的紫外吸收光谱

图 5 草酸冷冻法中 Cr(VI) 还原产物的 XPS

Fig. 4 Ultraviolet absorption spectra of Cr(VI) system reduced by oxalic acid freezing method

Fig. 5 XPS of Cr(VI) reduction products in oxalic acid freezing method

在  $500 \mu\text{mol/L}$  草酸作用下, 冷冻结束后溶液的三维荧光光谱如图 6 所示. 图 6(A) 为草酸溶液的三维荧光光谱, 最大的  $E_x/E_m$  值出现在  $275/440$  处, 但其荧光强度较弱, 荧光峰值约为  $5041$ . 由于纯水提取液中含有大量 DOM, 因此具有荧光光谱. 由图 6(B) 可见, 纯水提取液的三维荧光光谱在 4 个区域表现出明显的荧光峰<sup>[30]</sup>: 紫外光区类富里酸 ( $E_x/E_m$  为  $(230 \sim 270)/(370 \sim 460)$ )、可见光区类富里酸 ( $E_x/E_m$  为  $(300 \sim 360)/(370 \sim 440)$ )、长波类腐殖酸 ( $E_x/E_m$  为  $(350 \sim 440)/(430 \sim 510)$ )、短波类腐殖酸 ( $E_x/E_m$  为  $(290 \sim 310)/(400 \sim 450)$ ). 纯水提取液三维荧光光谱的最大  $E_x/E_m$  值出现在  $310/425$  处, 荧光峰值为  $14168$ , 该区域的荧光主要由类富里酸类物质引起. 图 6(C) 为草酸与纯水提取液混合后冷冻前样品的三维荧光光谱, 该光谱与纯水提取液光谱基本一致, 其最大  $E_x/E_m$  值出现在

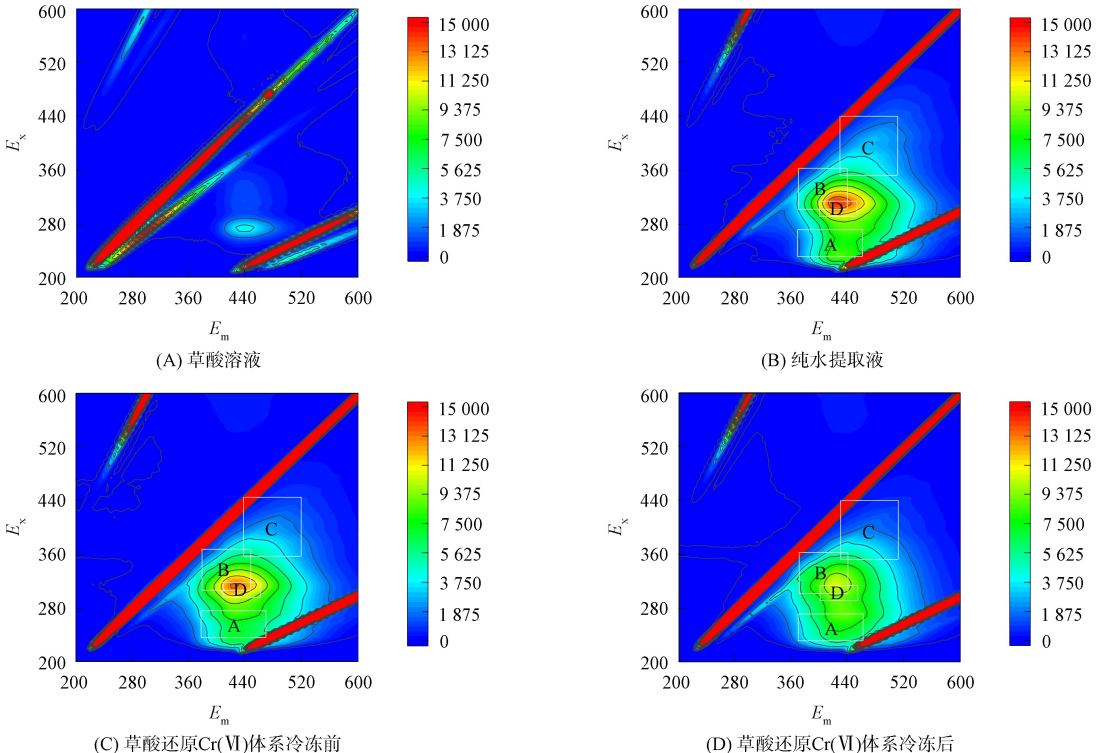


图 6 草酸冷冻法中体系的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of system in oxalic acid freezing method

315/425 处, 荧光峰值为 13 259, 该区域的荧光主要来自类富里酸类物质, 说明草酸与纯水提取液混合后对提取液的三维荧光光谱影响较小. 图 6(D) 为草酸与纯水提取液混合冷冻后样品的三维荧光光谱, 其最大  $E_x/E_m$  值没有发生变化, 仍为 315/425, 但荧光强度减小为 10 504, 表明提取液中的 DOM 在草酸作用下与 Cr(VI) 发生反应, 导致其荧光强度减弱.

图 7 为将反应溶液冻干后测得的红外光谱. 由图 7 可见, 草酸在  $3\ 549, 1\ 676, 1\ 265, 724\ \text{cm}^{-1}$  处出现特征峰, 分别对应草酸的  $\text{—OH}$  键、 $\text{C}=\text{O}$  键、 $\text{C—O}$  键和  $\text{O—C}=\text{O}$  键的伸缩振动<sup>[31-32]</sup>. 提取液在  $3\ 489, 1\ 633, 1\ 386, 1\ 041\ \text{cm}^{-1}$  处出现特征峰, 这些峰应来自土壤 DOM; 其中  $3\ 489\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应碳氢化合物  $\text{—OH}$  伸缩振动;  $1\ 633\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰主要对应芳香环  $\text{—C}=\text{C}$  键伸缩振动;  $1\ 386\ \text{cm}^{-1}$  附近吸收峰通常由脂肪族  $\text{C—H}$  键的对称弯曲振动所致;  $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可能是由碳氢化合物中醇类或酚类的  $\text{C—O}$  伸缩振动所致<sup>[33]</sup>. 当提取液与草酸混合冷冻后, 在  $3\ 456, 1\ 041\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰强度明显减小, 说明 DOM 中的大量  $\text{—OH}$  减少; 同时, DOM 在  $1\ 633\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰迁移到  $1\ 678\ \text{cm}^{-1}$  处, 说明冷冻后有大量羰基  $\text{C}=\text{O}$  生成, 这也证明了提取液中的 DOM 在草酸作用下冷冻后被 Cr(VI) 氧化, 有大量羟基  $\text{—OH}$  被氧化形成了羰基  $\text{C}=\text{O}$ . 与反应体系荧光光谱的变化一致, 表明提取液中的 DOM 在草酸作用下参与了 Cr(VI) 的还原过程.

综上所述, 本文研究了纯水提取-草酸冷冻还原法修复 Cr(VI) 污染土壤的可行性. 利用纯水提取  $1\ 000\ \text{mg/kg}$  Cr(VI) 污染土壤中的 Cr(VI), 总 Cr 的提取率约为 35%. 向提取液中加入  $500\ \mu\text{mol/L}$  草酸, 冷冻后提取液中 Cr(VI) 的去除率可达 97%, 表明纯水提取与草酸冷冻还原法相结合可有效修复 Cr(VI) 污染土壤. 利用 UV, XPS, IR 和三维荧光光谱证明了该方法的作用原理为: 草酸提供  $\text{H}^+$ , 土壤中的 DOM 作为还原剂, 可使土壤提取液中 Cr(VI) 被还原. 可见, 纯水提取与草酸冷冻还原法相结合可用于异位修复 Cr(VI) 污染土壤, 并可减少化学试剂的用量, 有利于维护土壤理化性质的稳定. 如果利用天然水或回用水进行淋洗, 还可进一步降低处理成本.

## 参 考 文 献

- [1] TANG G M, ZHANG X L, QI L L, et al. Nitrogen and Phosphorus Fertilizer Increases the Uptake of Soil Heavy Metal Pollutants by Plant Community [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2022, 109(6): 1059-1066.
- [2] 赵文晋, 高森, 鹿豪杰, 等. 改性  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  对多种重金属污染土壤的修复效果 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2021, 51(1): 240-247. (ZHAO W J, GAO M, LU H J, et al. Remediation Effect of Modified  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on Soil Contaminated by Multiple Heavy Metals [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2021, 51(1): 240-247.)
- [3] CAI Z, YANG X L. Research on Restoration of Heavy Metal Contaminated Farmland Based on Restoration Ecological Compensation Mechanism [J]. Sustainability, 2023, 15(6): 5210-1-5210-14.
- [4] SONG P P, XU D, YUE J Y, et al. Recent Advances in Soil Remediation Technology for Heavy Metal Contaminated Sites; A Critical Review [J]. Science of the Total Environment, 2022, 838: 156417-1-156417-18.
- [5] 刘新亮, 刘梦茹, 杨亚东, 等. 重金属污染土壤修复技术研究现状及发展方向 [J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(10): 52-57. (LIU X L, LIU M R, YANG Y D, et al. Research Status and Development of Remediation Technology for Heavy Metal Contaminated Soil [J]. Industrial Minerals and Processing, 2021, 50(10): 52-57.)
- [6] 王晟, 冯翔, 李兵, 等. 多种铁改性和未改生物炭对模拟地下水中六价铬的去除 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2021, 51(1): 247-255. (WANG S, FENG X, LI B, et al. Removal of Hexavalent Chromium from

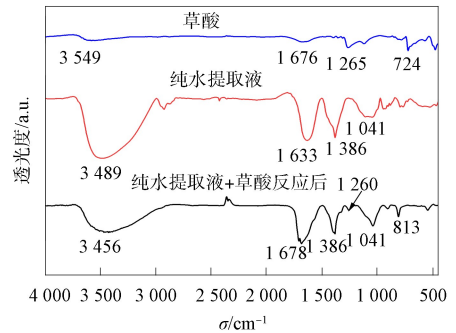


图 7 草酸冷冻法还原 Cr(VI) 体系的红外光谱  
Fig. 7 Infrared spectra of Cr(VI) system reduced by oxalic acid freezing method

- Simulated Groundwater by Variety of Iron-Modified and Unmodified Biochars [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2021, 51(1): 247-255.)
- [7] 赵勇胜,李彧.黄原胶改性微米铁修复地下水中Cr(VI)污染的试验[J].*吉林大学学报(地球科学版)*,2021,51(4):1224-1230.(ZHAO Y S, LI Y. Study on Xanthan Gum Modified Micron Iron Slurry for Remediation of Cr(VI) Polluted Groundwater [J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2021, 51(4): 1224-1230.)
- [8] 张群丽,谢海云,陈家灵,等.重金属污染土壤修复固化/稳定化技术研究现状及存在问题分析[J/OL].*环境保护科学*,(2023-06-29)[2023-08-24].<https://doi.org/10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.202304026>. (ZHANG Q L, XIE H Y, CHEN J L, et al. Research Status of Heavy Metal Contaminated Soil Remediation by Solidification Stabilization Technology [J/OL]. *Environmental Protection Science*, (2023-06-29)[2023-08-24]. <https://doi.org/10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.202304026>.)
- [9] 陈梦巧,籍龙杰,孙静,等.重金属污染土壤淋洗技术的基础研究与工程应用进展[J].*环境污染与防治*,2022,44(2):238-243.(CHEN M Q, JI L J, SUN J, et al. Progress in Basic Research and Engineering Application of Washing/Flushing Technology for Heavy Metal Contaminated Soil Remediation [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2022, 44(2): 238-243.)
- [10] 曹明超,任宇鹏,张严严,等.原位淋洗法修复重金属污染土壤研究进展[J].*应用化工*,2019,48(3):72-76.(CAO M C, REN Y P, ZHANG Y Y, et al. Research Progress on in-situ Leaching Method for Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil [J]. *Applied Chemistry*, 2019, 48(3): 72-76.)
- [11] LI Y H, SUN J R, QIAN J, et al. Study on the Remediation of Cadmium/Mercury Contaminated Soil by Leaching: Effectiveness, Conditions, and Ecological Risks [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2023, 234(1): 45-1-45-23.
- [12] 许蕾.化学淋洗法修复重金属Hg污染土壤的应用实例研究[J].*皮革制作与环保科技*,2022,3(11):88-90.(XU L. Application Case Study of Chemical Leaching Method for Remediation of Heavy Metal Hg Polluted Soil [J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology*, 2022, 3(11): 88-90.)
- [13] 孙玉焕,关峰,徐小龙,等.柱淋洗法修复铬污染土壤的效果研究[J].*环境保护科学*,2016,42(3):113-118.(SUN Y H, GUAN F, XU X L, et al. Study on the Effect of Column Leaching Method on Remediation of Chromium Contaminated Soil [J]. *Environmental Protection Science*, 2016, 42(3): 113-118.)
- [14] DU J S, KIM K, SON S, et al. MnO<sub>2</sub>-Induced Oxidation of Iodide in Frozen Solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(13): 5317-5326.
- [15] 钟宇博,康春莉,王月琪,等.结冰过程对溶解性有机质典型组分还原Cr(VI)的影响[J].*高等学校化学学报*,2017,38(12):2289-2295.(ZHONG Y B, KANG C L, WANG Y Q, et al. Influences of Freezing on the Reduction of Cr(VI) by Typical Components of Dissolved Organic Matter [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities Chinese*, 2017, 38(12): 2289-2295.)
- [16] 马宪梅.羧甲基纤维素钠稳定纳米铁的制备及对铬污染土壤的修复[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021.(MA X M. Preparation of Carboxymethylcellulose Sodium Stabilized Nano-iron and Remediation of Chrome-Contaminated Soil [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.)
- [17] 赵亚楠.荒漠草原灌丛人为转变过程中土壤碳氮耦合特征及机制[D].银川:宁夏大学,2023.(ZHAO Y N. Characteristics and Mechanisms of Soil Carbon and Nitrogen Coupling During the Anthropogenic Transition from Desert Steppe to Shrubland [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2023.)
- [18] INOUE Y, YAMAMOTO T, SUZUKI S, et al. Characteristics of Solid-Phase Extraction for Inorganic Anions and Organic Acids on Titania and Alumina [J]. *Bunseki Kagaku*, 2021, 70(1/2): 53-58.
- [19] 陈桂华,范芳,林芷君,等.三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量[J].*理化检验(化学分册)*,2019,55(12):1448-1451.(CHEN G H, FAN F, LIN Z J, et al. Determination of Cation Exchange Capacity in Soil by Extraction of Cobalt Hexachloride and Spectrophotometer [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(12): 1448-1451.)
- [20] SUN Y H, GUAN F, YANG W W, et al. Removal of Chromium from a Contaminated Soil Using Oxalic Acid, Citric Acid, and Hydrochloric Acid: Dynamics, Mechanisms, and Concomitant Removal of Non-targeted Metals [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(15): 2771-1-2771-14.
- [21] FANG L L, ZENG J W, WANG H L, et al. Insights into the Proton-Enhanced Mechanism of Hexavalent

- Chromium Removal by Amine Polymers in Strong Acid Wastewater: Reduction of Hexavalent Chromium and Sequestration of Trivalent Chromium [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650: 515-525.
- [22] WANG N, ZHONG Y B, KANG C L, et al. Effects of Oxalic Acid on Cr(VI) Reduction by Phenols in Ice [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(29): 29780-29788.
- [23] GRANNAS A M, BAUSCH A R, MAHANNA K M, et al. Enhanced Aqueous Photochemical Reaction Rates after Freezing [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111: 11043-11049.
- [24] CHENG J, SOETJIPTO C, HOFFMANN M R, et al. Confocal Fluorescence Microscopy of the Morphology and Composition of Interstitial Fluids in Freezing Electrolyte Solutions [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, 1(1): 374-378.
- [25] HEGER D, KLÁNOVÁ J, KLÁN P. Enhanced Protonation of Cresol Red in Acidic Aqueous Solutions Caused by Freezing [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(3): 1277-1287.
- [26] WATANABE H, OTSUKA T, HARADA M, et al. Imbalance between Anion and Cation Distribution at Ice Interface with Liquid Phase in Frozen Electrolyte as Evaluated by Fluorometric Measurements of pH [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(29): 15723-15731.
- [27] PAYNE B P, BIESINGER M C, MCINTYRE N S. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Reactions on Chromium Metal and Chromium Oxide Surfaces [J]. *Journal of Electronic Spectroscopy and Related Phenomena*, 2011, 184(1/2): 29-37.
- [28] KIM K, CHOI W. Enhanced Redox Conversion of Chromate and Arsenite in Ice [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2202-2208.
- [29] WANG S L, CHEN C C, TZOU Y M, et al. A Mechanism Study of Light-Induced Cr(VI) Reduction in an Acidic Solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(1): 223-228.
- [30] 李帅东. 环滇池小流域土壤溶解性有机质的光谱特性及光降解研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2018. (LI S D. Study on Spectral Characteristics and Photodegradation of Soil Dissolved Organic Matter in a Small Watershed around Dianchi Lake [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2018.)
- [31] XUE X P, WANG W, FAN H, et al. Adsorption Behavior of Oxalic Acid at Water-Feldspar Interface: Experiments and Molecular Simulation [J]. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2019, 25(6): 1191-1204.
- [32] FROST R L, 杨静, DING Z. 草酸盐矿物的 Raman 和红外光谱特征研究: 寻找行星生命的有效方法 [J]. *科学通报*, 2003, 48(12): 1320-1327. (FROST R L, YANG J, DING Z. Raman and Infrared Spectroscopic Characteristics of Oxalate Minerals: An Effective Method for Searching for Planetary Life [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(12): 1320-1327.)
- [33] HE S Y, LIU T T, KANG C L, et al. Photodegradation of Dissolved Organic Matter of Chicken Manure: Property Changes and Effects on Zn<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> Binding Property [J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130054-1-130054-8.

(责任编辑: 单 凝)