



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201904129

中图分类号 X53

文献标识码 A

史开宇, 王兴润, 范琴, 等. 不同还原药剂修复 Cr(VI) 污染土壤的稳定性评估[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 473-479.

SHI Kaiyu, WANG Xingrun, FAN Qin, et al. Stability evaluation of Cr(VI)-contaminated soils restoration with different reducing agents[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 473-479.

不同还原药剂修复 Cr(VI) 污染土壤的稳定性评估

史开宇^{1,2}, 王兴润^{1,*}, 范琴³, 沈重阳², 颜湘华¹, 李妍林¹

1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193

3. 四川省环境保护科学研究院, 成都 610041

第一作者: 史开宇(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 土壤污染修复。E-mail: 2750324984@qq.com

*通信作者: 王兴润(1981—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 土壤污染调查与修复。E-mail: wangxr@craes.org.cn

摘要 针对目前铬污染场地修复后的长期稳定性问题, 选用轻、重污染土壤和表层渣土混合物为研究对象, 在分析其理化特性的基础上, 对经 CaS_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖还原后土壤的长期稳定性进行评估, 通过设置干燥和淹水 2 个条件, 探究了水分对 Cr(VI) 污染土壤长期稳定性的影响。结果表明: 针对 3 种不同类型铬污染土壤, 投加 CaS_4 对土壤中 Cr(VI) 的还原效果较 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖好; 在 360 d 的采样周期内, 干燥条件下的 3 种土壤经 CaS_4 处理后 Cr(VI) 浓度均保持稳定, 经 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖药剂还原后, 渣土混合物中 Cr(VI) 波动幅度较大, 其余 2 种土壤呈稳定状态; 淹水密闭条件下的 3 种土壤中 Cr(VI) 浓度均有下降趋势, 特别是渣土混合物在投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖药剂处理后, 下降趋势更为明显; 在长期稳定性方面, 在 360 d 的实验周期内, 与淹水密闭条件相比, 经还原修复后的 Cr(VI) 污染土壤在干燥条件下的稳定性更强; Cr(VI) 污染土壤经还原后, 有效的过量还原剂能在一定程度上抑制土壤中 Cr(VI) 浓度变化, 且在淹水密闭条件下, 土壤中 Cr(VI) 浓度呈下降趋势。

关键词 长期稳定性评估; 铬污染土壤; 土壤修复

铬污染土壤因对人体的巨大危害^[1-2]而被广泛关注, 一直以来许多专家学者都致力于铬污染土壤的还原修复^[3-5]。近年来, 由于修复后的铬污染土壤出现严重的“返黄”现象, 使得修复后土壤的长期稳定性成为限制铬污染土壤修复工作开展的亟待解决的难点问题^[6]。

铬污染土壤修复治理通常采用化学还原技术, 通过投加化学还原药剂将土壤中的 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 但经还原后的铬离子仍然留在土壤中, 其价态及生物有效性也可能随着环境的变化而改变^[7]。部分研究认为, 修复后的铬污染土壤“返黄”, 主要是由于外部环境改变导致土壤中的 Cr(III) 被重新氧化成 Cr(VI)。APTE 等^[6]的研究表明, 当 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 共同悬浮在溶液中时, 60 d 内 Cr(VI) 转化率达 1%, 且有氧条件下更高。祁光霞等^[8]研究发现, 增加土壤中的 Mn 含量, 在一定的养护时间内, 土壤中 Cr(VI) 含量可增加 8.5%~21.6%。以上研究表明, 在一定含量氧化剂存在的条件下, 土壤中的 Cr(III) 有被氧化为 Cr(VI) 的风险, 但在正常自然条件下, 经还原后的 Cr(III) 能否再被自然氧化物氧化为 Cr(VI), 还需要进一步探究, 而目前长期对经还原后的实际

收稿日期: 2019-04-20; 录用日期: 2019-07-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802200)

Cr(VI) 污染土壤跟踪采样分析的研究还鲜见报道。

本研究选取具有高还原性能的 CaS_4 、土壤修复中广泛使用的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和环境友好的葡萄糖 3 种化学还原剂^[9]对 3 种不同类型的污染土壤进行还原修复,通过对修复后土壤中 Cr(VI) 浓度进行定时取样检测,以评估不同药剂还原不同类型的实际 Cr(VI) 污染土壤的长期稳定性。同时设置干燥和淹水 2 个条件,研究了水分条件对土壤长期稳定性的影响,为 Cr(VI) 污染土壤的实际修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

Cr(VI) 污染土壤主要分为 3 大类,包括表层含铬渣的渣土混合物、渣土层下的重度污染土壤和重度污染层下面的轻度污染土壤。因此,本研究选取以下 3 类土壤进行研究:A 土取自河南某铬盐厂铬渣堆场,主要为含铬渣的渣土混合物;B 土取自内蒙古某铬盐厂铬渣堆场,主要为 Cr(VI) 重度污染土壤;C 土取自甘肃某铬盐厂铬渣堆场,主要为 Cr(VI) 轻度污染土壤。样品采集后风干、过 2 mm 孔径的筛网备用。

实验试剂: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CaS_4 、葡萄糖均为分析纯。

1.2 实验方法

分别添加一定比例的 CaS_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、葡萄糖对 3 种土壤进行还原,还原后的土壤均装在 50 mL 塑料小瓶中,土壤放置厚度为 2.5 cm,开盖放置于室内,定时取样检测。各药剂还原投加比例如下:A 土, CaS_4 (理论投加量的 2 倍)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (理论投加量的 6 倍)、葡萄糖(与土的质量比为 0.4:1);B 土, CaS_4 (理论投加量的 1.5 倍)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (理论投加量的 2 倍)、葡萄糖(与土的质量比为 0.2:1);C 土, CaS_4 (理论投加量的 2 倍)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (理论投加量的 3 倍)、葡萄糖(与土的质量比为 0.02:1)。以上比例针对 3 种土壤具有较好的还原效率和经济效益,由还原处理实验^[10]得出。实验设置 2 个平行,结果取平均值。

称取土壤样品 90 g 放入 1 L 锥形瓶中,加入 900 mL 还原药剂与水的混合液,翻转振荡器振荡 8 h 后,固液分离。所有分离后的土壤晾干混匀备用。

将还原后的土壤均装在 50 mL 塑料小瓶中,加水淹没土壤,盖上盖子密闭,放于室内待测。其余实验步骤同上。

1.3 分析方法

应用马尔文 2000 激光粒度仪测定土样粒径,X 射线衍射(XRD)等来判定 3 种 Cr(VI) 污染土壤的物相组成。XRD 表征条件:CuK α 靶,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度为 $2(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$,光源波长为 1.54 nm,角度为 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。酸溶态 Cr(VI) 参照《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)^[11],水溶态 Cr(VI) 浸出参照《固体废物浸出毒性浸出方法翻转法》(GB 5086.1-1997)^[12],水溶液中 Cr(VI) 的测定采用《水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-1987)^[13],土壤中 Cr(VI) 的测定参照《碱消解/火焰原子吸收分光光度法》(HJ 687-2014)^[14]。

2 结果与分析

2.1 污染土壤性质

对供试土壤进行 X 射线衍射分析,分析结果如图 1 所示。可以看出,A 土为混有铬渣的土壤,其 XRD 图谱中最强的特征峰在 41.74° (JCPDS PDF#88-1676),这表明存在 Cr(III) 化合物 NaCrO_2 ,这是铬渣混土的一个典型特征;B 土和 C 土是 Cr(VI) 污染土壤,二者 XRD 图谱较为相似,并没有出现铬的特征峰,说明 Cr(VI) 污染土壤中以晶态形式存在的铬较少。

3 种供试土壤的粒径分布等物理特性如表 1 所示。A 土中粉粒和砂粒基本各占一半,B 土以粉

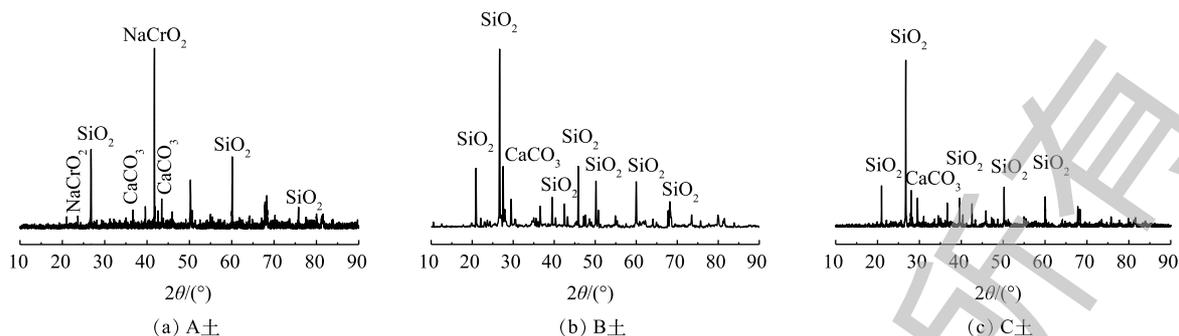


图 1 3 种供试土壤的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of three chromium contaminated soils

粒和砂粒为主，且砂粒占比更高，C 土则是粉粒占到了绝大多数；三者相比，C 土相对粒径较小，A 土居中，B 土粒径较大，A 土和 B 土的质地为砂壤土，C 土为粉壤土。表 2 为供试土壤中铬的含量和形态测试结果，水溶态 Cr(VI) 和酸溶态 Cr(VI) 是土壤中 Cr(VI) 在不同外部浸出环境下的可溶态形式，由表 2 可以看出，B 土和 C 土中 Cr(VI) 绝大部分以可溶态形式存在，这是 Cr(VI) 污染土壤直接采取淋洗、还原稳定化修复的重要原因^[15]；而 A 土中水溶态 Cr(VI) 和酸溶态 Cr(VI) 占比均不到 50%，说明 A 土中还有一半左右的 Cr(VI) 较难溶出，这也是渣土混合物修复难度大的原因^[16]。

表 1 供试土壤的物理特性

Table 1 Physical properties of the contaminated soils

土样名称	污染土壤类型	pH	有机质/(mg·kg ⁻¹)	土壤颗粒质量分数/%		
				黏粒(0~0.002 mm)	粉粒(0.002~0.05 mm)	砂粒(0.05~2 mm)
A 土	渣土混合物	7.76	18.14	3.19	47.93	49.78
B 土	重度污染土壤	10.64	18.05	1.63	33.19	65.18
C 土	轻度污染土壤	8.8	28.08	5.97	84.82	9.21

表 2 供试土壤化学特性

Table 2 Chemical properties of the contaminated soils

土样名称	总Cr(mg·kg ⁻¹)	Cr(VI)(mg·kg ⁻¹)	酸溶态Cr(VI)(mg·L ⁻¹)	水溶态Cr(VI)(mg·L ⁻¹)	酸溶态Cr(VI)占比/%	水溶态Cr(VI)占比/%
A 土	11 388.77	911.54	37.39	34.42	41.01	37.76
B 土	1 648.91	1 560.63	130.11	155.86	83.37	99.87
C 土	1 457.7	270.25	24.05	24.49	88.99	90.61

2.2 不同药剂还原后 Cr(VI) 污染土壤的稳定性评估

对不同药剂还原后的 Cr(VI) 污染土壤定时取样检测，土壤中 Cr(VI) 浓度变化情况如图 2~图 4 所示。由图 2~图 4 可知，投加 CaS₄ 药剂处理后的 3 种土壤中 Cr(VI) 含量接近且均较低，说明 3 种土壤中 Cr(VI) 经 CaS₄ 还原比较彻底且反应程度较为一致；在 360 d 的跟踪采样实验周期内，投加 CaS₄ 还原处理的 3 种土壤中 Cr(VI) 浓度均呈较稳定的状态，其浓度波动幅度均低于 20 mg·kg⁻¹。投加 FeSO₄·7H₂O 处理后的 3 种土壤中，残留的 Cr(VI) 浓度比 CaS₄ 处理结果要高，特别是处理后的 A 土中 Cr(VI) 浓度比 B 土和 C 高，说明 FeSO₄·7H₂O 的还原效果较 CaS₄ 差，尤其是对渣土混合物的还原效果更不理想。在跟踪实验周期内，B 土和 C 土 Cr(VI) 浓度较为稳定，其波动幅度分别约为 35 mg·kg⁻¹ 和 30 mg·kg⁻¹，但 A 土 Cr(VI) 分析结果波动幅度较大，约为 170 mg·kg⁻¹。一方面，由图 1 知 A 土铬渣中含有晶格态 Cr(VI)，其赋存形态特殊，不易被彻底还原，在长期堆存过程中逐步释

放溶出,对采样分析结果产生一定影响;另一方面,由于A土中混有的高Cr(VI)含量铬渣分布不均匀,导致取样均质性差异过大进而影响分析结果。从波动趋势来看,前期波动较后期大,随着取样时间的延长,土壤中Cr(VI)含量逐渐趋于稳定,土壤中残留少量的还原药剂也逐渐失效,不对土壤中的Cr(VI)产生影响。投加葡萄糖药剂的实验结果和投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 较为相似,药剂还原Cr(VI)的程度低于 CaS_4 ,且对A土还原效果更低;在实验周期内,B土和C土中Cr(VI)较为稳定,其波动幅度分别约为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而A土Cr(VI)波动幅度约为 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

经药剂还原后,土壤中的Cr(VI)浓度变化结果表明:在干燥条件下, CaS_4 还原后的Cr(VI)污染土壤均具有较强的稳定性,针对B土、C土这类以易溶态Cr(VI)为主的污染土壤,添加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖还原后,长期稳定性相比 CaS_4 较好;针对A土渣土混合物,添加3种还原剂的处理效果稳定性较差,一方面是由于A土所含Cr(VI)形态差异较大,使得供试样品的均质性和稳定性都比较差,另一方面,随着实验周期的延长,供试环境条件的变化会使得未被还原的晶格态Cr(VI)向环境中逐步释放,对还原后土壤的长期稳定性产生影响。

2.3 淹水条件对还原后Cr(VI)污染土壤稳定性的影响

对不同药剂还原后的Cr(VI)污染土壤加水淹没密闭,定时取样并检测其中的Cr(VI)浓度,土壤中Cr(VI)浓度变化情况如图5~图7所示。由图5~图7可知,在淹水条件下,投加 CaS_4 还原后3种土壤Cr(VI)浓度都能降到 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下,A土中由于含有难溶出的晶格态Cr(VI),在实验周期内,Cr(VI)浓度波动幅度达到 $120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但在最终采样时,3种土壤的还原反应程度较为一致;在360 d的跟踪采样实验周期内,投加 CaS_4 还原处理的3种土壤中,Cr(VI)浓度经过一段时间波动之后,均呈现一定的下降趋势,其中,A土中Cr(VI)浓度的下降趋势尤为明显。投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 还原后的3种土壤Cr(VI)浓度总体呈现下降趋势,360 d时的采样分析结果表明,3种土壤的Cr(VI)浓度相比实验起始阶段均有所降低。这可能是因为淹水条件下,土壤中Cr(VI)能持续溶出且被还原;而在密闭条件下,体系处于少氧或厌氧状态,过量的Fe(II)

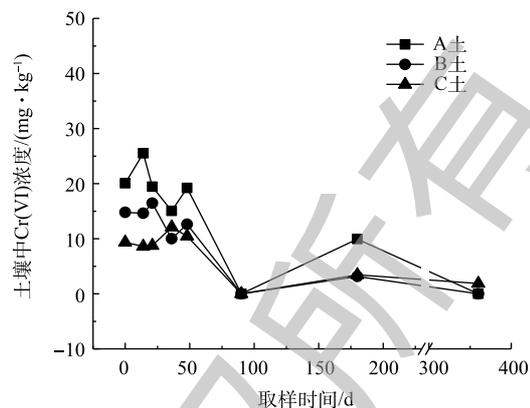


图2 CaS_4 还原后土壤中Cr(VI)浓度的变化

Fig. 2 Changes of Cr(VI) concentrations in soils with time after CaS_4 treatment

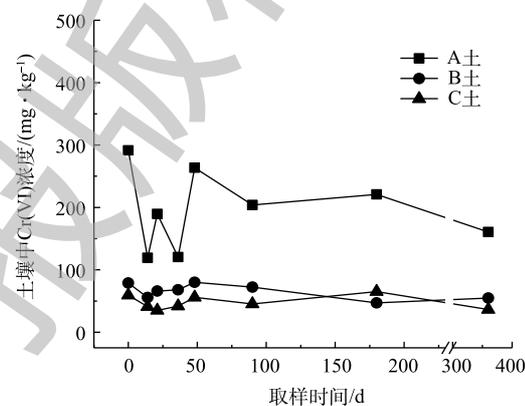


图3 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 还原后土壤中Cr(VI)浓度的变化

Fig. 3 Changes of Cr(VI) concentrations in soils with time after $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ treatment

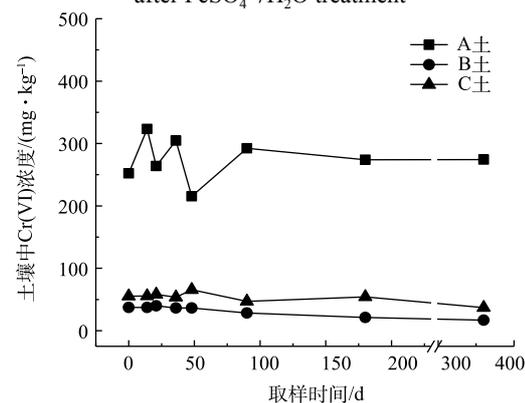


图4 葡萄糖还原后土壤中Cr(VI)浓度的变化

Fig. 4 Changes of Cr(VI) concentrations in soils with time after glucose treatment

不易被氧化成 Fe(III), 实验体系保持还原性能, 可将持续溶出的 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 最终使得土壤中 Cr(VI) 浓度持续降低。投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 还原后的 A 土中由于含有不易溶出的晶格态 Cr(VI) 渣土, 其 Cr(VI) 溶出反应周期更长, 前后降低幅度更大, 约为 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在淹水和密闭条件下, 投加葡萄糖还原后的 A 土、B 土、C 土中 Cr(VI) 浓度从起始阶段的 252、37、55 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至无法被检出的水平。这说明葡萄糖等弱还原性的有机物针对 Cr(VI) 有较好的长效性, 不仅能促进土壤中难溶出的 Cr(VI) 持续溶出并被还原, 在较长时间内确保 Cr(VI) 污染土壤保持稳定; 而且还针对 A 土渣土中难溶出晶格态 Cr(VI) 的溶出和还原有促进作用, 使得 A 土在实验周期内也能得到最大程度的还原处理。

综上所述, 淹水密闭条件下, 经过 3 种还原药剂处理的 A 土、B 土、C 土, 其 Cr(VI) 含量随时间呈现一定的下降趋势。特别当葡萄糖作为一种弱还原剂时, 在实验条件下, 其呈现较好的长效性, 针对 3 种土壤的处理效果均较好。另外, 在淹水条件下, A 土由于所含铬渣与土壤污染特性的差异, 使得其还原稳定性较 B 土、C 土差, 实验周期内, 其 Cr(VI) 浓度波动幅度都相对较大。

2.4 经还原后的 Cr(VI) 污染土壤稳定性分析

土壤氧化还原电位 (Eh) 的高低取决于土壤溶液中氧化态和还原态物质的相对浓度, 影响因素主要有土壤水分状况和通气性等。土壤的 Eh 值可从还原状况的 $-200 \sim 300 \text{ mV}$ 到氧化状况的 700 mV ^[17], 实验过程中, 测得干旱条件和淹水条件下 3 种土壤经 3 种药剂还原后的 pH 均低于 9.15, 氧化还原电位均低于 200 mV , 根据铬转化的 Eh-pH 关系图^[18]可知, 在土壤 pH 为 6~9 的条件下, Cr(III) 和 Cr(VI) 转化的氧化还原电位为 $350 \sim 650 \text{ mV}$, 而实验测得土壤的 Eh 远低于该范围值。因此, 在本研究模拟条件下, 经还原后土壤的 Eh 难以将 Cr(III) 氧化成 Cr(VI), 土壤中的 Cr(III) 是比较稳定的。

2.5 还原试剂类型、污染土壤性质及是否淹水密闭对还原后 Cr(VI) 污染土壤稳定性的影响

从还原试剂角度分析, 投加 3 种还原试剂还原后土壤中 Cr(VI) 稳定性的强弱顺序为 $\text{CaS}_4 >$ 葡萄

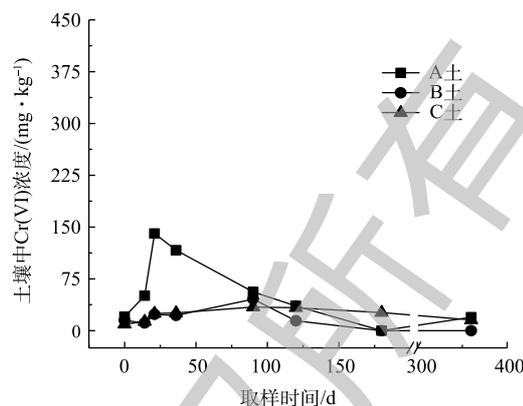


图5 淹水条件下 CaS_4 还原后土壤中 Cr(VI) 浓度的变化

Fig. 5 Changes of Cr(VI) concentrations in soils with time after CaS_4 treatment under flooding condition

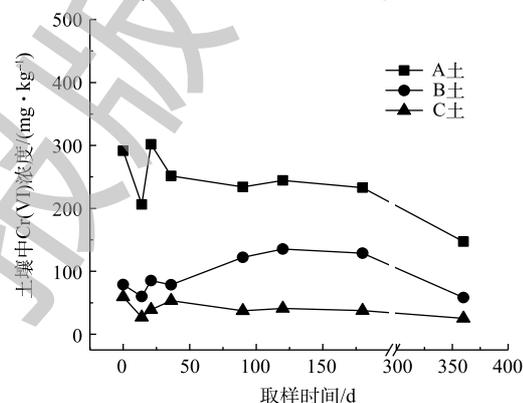


图6 淹水条件下 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 还原后土壤中 Cr(VI) 浓度的变化

Fig. 6 Changes of Cr(VI) concentrations in soils with time after $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ treatment under flooding condition

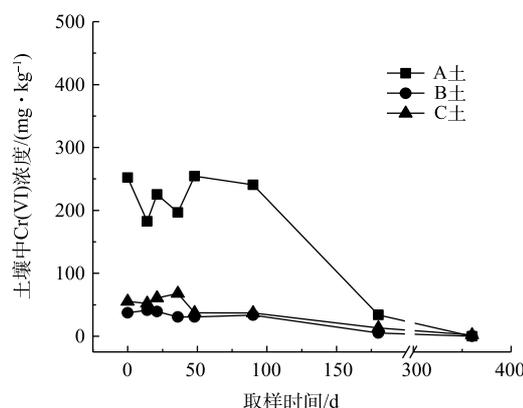


图7 淹水条件下葡萄糖还原后土壤中 Cr(VI) 浓度的变化

Fig. 7 Changes of Cr(VI) concentrations in soils with time after glucose treatment under flooding condition

糖 $>FeSO_4 \cdot 7H_2O$; 从污染土壤类型分析, 铬渣混土因混有铬渣, 晶格态 Cr(VI) 含量较高, 使得其稳定性较水溶态和酸溶态 Cr(VI) 占比高的土壤较弱。对淹水和干燥密闭 2 种条件下土壤中 Cr(VI) 稳定性比较可知, 淹水密闭条件下, 经药剂还原后的土壤稳定性较差。由于 Cr(VI) 水溶性极强, 淹水环境不仅为 Cr(VI) 提供了良好的溶出环境, 且为铁、硫等离子提供了反应原料与场所, 使得实验过程中发生的反应较干燥条件更为复杂。在淹水条件实验过程中, 由于密闭少氧或缺氧, 故导致土壤中过量的还原剂保持长期有效, 并未被空气所氧化, 从而使得土壤中晶格态 Cr(VI) 等缓慢溶出并持续被还原, 实验周期内土壤中 Cr(VI) 含量呈现出下降的趋势。

综上所述, 在实际 Cr(VI) 污染土壤的修复治理过程中, 若采用 CaS_4 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 进行还原, 在进行修复后, 土壤的养护过程中应尽量降低土壤的含水量, 最大限度地减少 Cr(VI) 的溶出。葡萄糖在实际的土壤修复应用中还较少, 但通过研究发现, 淹水密闭条件下葡萄糖能显著降低包括铬渣混土在内的污染土壤中 Cr(VI) 浓度, 而且葡萄糖对土壤危害较小^[19], 具有较好的应用前景。渣土混合物较单一污染土壤而言, 稳定性更差, 在实际的土壤修复过程中, 应将渣土混合物分开管理, 节约成本, 同时也降低了土壤“返黄”的风险。

3 结论

1) 针对轻、重污染土壤和渣土混合物, 投加 CaS_4 对土壤中 Cr(VI) 的还原效果要优于 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和葡萄糖。

2) 在 360 d 的跟踪采样周期内, 在干燥条件下, 3 种土壤经 CaS_4 处理后长期稳定性较强, 土壤中 Cr(VI) 含量随时间波动幅度较小; 轻、重污染土壤经 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和葡萄糖药剂处理后, Cr(VI) 浓度保持稳定, 但渣土混合物在投加 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和葡萄糖处理后, Cr(VI) 波动幅度较大; 在淹水密闭条件下, 3 种土壤在投加 3 种还原药剂后, Cr(VI) 含量都有随时间下降的趋势, 特别是渣土混合物在投加 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和葡萄糖药剂处理后, Cr(VI) 含量随时间下降趋势明显; 与淹水密闭条件相比, 经还原修复后的 Cr(VI) 污染土壤在干燥条件下具有更强的长期稳定性。

3) Cr(VI) 污染土壤在投加过量还原药剂处理后, 在 360 d 的采样周期内, 在土壤中过量还原剂还没有被环境破坏的前提下, 土壤中 Cr(VI) 保持相对稳定; 特别是在有水参与体系反应的条件下, 土壤中 Cr(VI) 有继续下降的趋势。在修复后更长的时间内, 修复后土壤中过量还原剂可能被破坏, 此时 Cr(VI) 的稳定性还需要进一步探究。

参考文献

- [1] MUKHERJEE K, RUMPA S, ANIRUDDHA G, et al. Chromium removal technologies[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, 39(6): 2267-2286.
- [2] COSTA M, KLEIN C B. Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2006, 36(2): 155-163.
- [3] SONG J K, TOWNSENG T, SOLO-GARBRIELE H, et al. Hexavalent chromium reduction in soils contaminated with chromated copper arsenate preservative[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2006, 15(4): 387-399.
- [4] MARIA C, CHAD P J, GEETA D. A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201-202: 33-42.
- [5] POLTI M A, ATJIAN M C, AMOROSO M J, et al. Soil chromium bioremediation synergic activity of actinobacteria and plants[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65(8): 1175-1181.
- [6] APTE A D, TARE V, BOSE P. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(2/3): 164.
- [7] 徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等. 铬污染及其生态效应[J]. *环境科学与技术*, 2002, 25(增): 8-9.

- [8] 祁光霞, 查金, 孟伟, 等. Mn(IV)对多硫化钙处理的铬污染土壤的Cr(VI)含量的影响[J]. *环境卫生工程*, 2019, 27(3): 17-22.
- [9] GRAHAM M C, FARMER J G, ANDERSON P, et al. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364(1/2/3): 32-44.
- [10] 史开宇, 颜湘华, 范琴, 等. 铬污染场地渣土混合物的化学还原修复[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(4): 963-968.
- [11] 国家环境保护总局. 固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法: HJ/T 299-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [12] 国家环境保护总局. 固体废物浸出毒性浸出方法翻转法: GB 5086.1-1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [13] 国家环境保护局. 水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法: GB 7467-1987[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987.
- [14] 环境保护部. 固体废物六价铬的测定碱消解/火焰原子吸收分光光度法: HJ 687-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [15] KANCHINADHAM S B K, LOGANATHAN V D, KALYANARAMAN C. A preliminary study on leachability of chromium from a contaminated site[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2012, 32(4): 1096-1100.
- [16] 王贵, 张丽洁. 海湾河口沉积物重金属分布特征及形态研究[J]. *海洋地质动态*, 2002, 18(12): 1-5.
- [17] 伍光和, 王乃昂, 胡双熙, 等. 自然地理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [18] GUERTIN J, JACOBS J A, AVAKIVN C P. Chromium(VI) Handbook[M]. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [19] PREVOT B A, GINEPRO M, PERACACIOLO E, et al. Chemical vs bio-mediated reduction of hexavalent chromium: An in-vitro study for soil and deep waters remediation[J]. *Geoderma*, 2018, 312: 17-23.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Stability evaluation of Cr(VI)-contaminated soils restoration with different reducing agents

SHI Kaiyu^{1,2}, WANG Xingrun^{1,*}, FAN Qin³, SHEN Chongyang², YAN Xianghua¹, LI Yanlin¹

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China

3. Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610041, China

*Corresponding author, E-mail: wangxr@craes.org.cn

Abstract Light and heavy Cr(VI)-contaminated soils and the mixture of Cr(VI) slag and soil were selected to study the long-term stability after Cr(VI)-contaminated soil remediation. Based on the physical and chemical properties of these soils, the long-term stability of the reduced soils by respective CaS_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ or glucose were assessed. Under dry and flooding conditions, the effect of moisture on the long-term stability of the Cr(VI)-contaminated soil treated by reducing agents were investigated. The results showed that CaS_4 had better reduction effect on the three kinds of contaminated soils than $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and glucose. During the 360 d sampling period, the Cr(VI) concentrations in these CaS_4 reduced soils remained stable under dry condition. The Cr(VI) concentrations in the light and heavy polluted soils after the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ or glucose treatment remained stable, while the Cr(VI) concentration in the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ or glucose treated mixture of Cr(VI) slag and soil fluctuated greatly. Under flooding and sealing condition, the Cr(VI) concentrations in the three kinds of soil after reduction showed a decreasing trend. Especially, the Cr(VI) concentration in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ or glucose treated mixture of Cr(VI) slag and soil decreased significantly. During the 360 d sampling period, the Cr(VI)-contaminated soils after reduction remediation showed stronger long-term stability under dry condition than that under flooding condition. After Cr(VI)-contaminated soil remediation, excessive reducing agent could inhibit the change of Cr(VI) concentration in soil to certain extent, and the Cr(VI) concentration showed a decreasing trend under flooding condition.

Keywords long-term stability assessment; Cr(VI)-contaminated soil; soil remediation