土柱实验在土壤重金属污染研究中的应用进展与展望

李卫娜，蔡虹明，袁　玮，郑　旺，陈玖斌*

(天津大学 地球系统科学学院 表层地球系统科学研究院,天津 300072)

摘　要：近年来土壤重金属污染状况不容乐观,重金属在土壤中的吸附、迁移和转化等行为显著影响着土壤重金属污染的生态环境效应,成为学者研究热点。土柱实验能够较好地模拟污染物进入土壤中的迁移转化过程,在土壤重金属污染机制、土壤和地下水环境风险评估以及土壤重金属污染的修复等方面均已得到广泛应用。但由于研究中淋滤环境、土壤性质及重金属性质等实验条件的不同,土柱实验并没有一套通用流程,需要研究者自主设计土柱结构,并制定合理的实验方案。本文回顾了近年来土柱实验在重金属污染研究方面的应用进展,总结了在设计土柱实验时供水、渗流及接收等各环节需要注意的问题,并对土柱实验在土壤重金属污染研究方面的应用前景进行了展望,为复杂条件土壤重金属污染研究提供新的研究思路和方法。

关键词：土柱实验;土壤;重金属;综述

中图分类号：X53　**文献标识码：**A　**文章编号：**1672-9250(2024)05-0652-10　**DOI：**10.3724/EE.1672-9250.2024.52.010

近年来,土壤重金属污染问题严重,已成为国内外学者的研究热点[1]。最初对土壤重金属的研究集中于土壤重金属的元素含量和赋存形态的调查评价,但由于重金属能够在土壤中稳定存在,并逐渐积累,不但会对生态系统造成破坏,还能通过食物链对人类健康构成严重威胁[2],因此越来越多的学者关注重金属进入土壤时的环境地球化学行为特征。重金属在进入土壤时会参与多个物理、化学和生物反应[3],这些反应过程相辅相成,并动态叠加,共同决定了重金属的吸附和迁移转化特征,从而显著影响重金属的生态效应。前人们常通过野外剖面观测[4]和室内模拟实验[5]对上述过程进行研究。土柱实验因具有节省人力物力成本、贴近实际土壤环境和实验条件稳定可控的优点而成为研究者们最常选择的模拟实验研究方法之一。

土柱最初被称为蒸渗计(Lysimeter),起源于一种水文地质学领域常用于测量自然条件下的入渗量与蒸散量的工具[6],Howell[7]给出了其标准定义,即一种能够测定水通过土壤的渗透性和排水过程中去除的可溶性成分的装置。早在17世纪的欧洲就已有使用蒸渗计的研究,但当时的研究多集中于土壤水分的物理运输过程和土壤植被对水分的利用过程,并不关注渗滤液的化学成分[7]。从20世纪40年代起,蒸渗计逐渐发展为用来模拟土壤内部物质化学过程及溶质运移过程(如营养盐、有机物、重金属等化学物质)的动态淋滤实验,被称为土柱实验[8]。至今,土柱实验已被广泛地应用在土壤学、水文学、生态学和环境科学等多个研究领域。

然而,由于不同的研究内容和目的,土柱实验并没有通用的标准方法,通常由研究者根据实际土壤环境和污染物种类等条件,设计相应的装置结构,并制定合理的实验方案。本文旨在回顾近年来土柱实验在重金属污染研究方面的应用进展,总结土壤重金属污染研究中土柱装置设计应注意的问题,以期为今后研究人员在土柱实验设计上提供一定的参考价值。

1　土柱实验在土壤重金属污染研究中的应用

污染源中的重金属经雨水淋滤会迁移至土壤中,进行吸附解吸等行为,这是控制土壤中重金属有效性、移动性和保留机制的最重要过程[9]。在长期酸雨淋滤作用下,重金属会继续发生形态转化,甚至迁移至地下水中,对生态系统持续造成严重风险[10]。因此对重金属污染土壤的治理修复刻不容缓[11]。土柱实验围绕上述研究领域已取得许多研究成果,现将其总结归纳为以下3方面。

收稿日期：2023-10-16; **改回日期：**2024-01-28

基金项目：国家重点研发计划项目(2019YFC1804400);国家自然科学基金项目(42103008、41830647、41973007、41625012)。

第一作者简介：李卫娜(1998—),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染。email: 17798151756@163.com.

***通信作者：**陈玖斌(1971—),男,研究方向为金属稳定同位素地球化学。 email: jbchen@tju.edu.cn.

1.1　土壤重金属吸附特征研究

对重金属的吸附特征研究最常用的一种方式是批实验(Batch experiment),也称静态吸附实验,即在不同控制条件下,将重金属溶液与土壤混合,恒温振荡后离心取上清液测定重金属浓度,具有操作简单和重现性高的优点[12-13]。土柱实验是在连续流动系统中进行的动态吸附实验,相较而言能更好反映实际的重金属的吸附行为,并提供更多从批实验中无法获得的吸附参数[6,14-15]。Seo等[16]研究发现土柱实验中重金属的最大吸附量高于批实验,表明土壤中可能存在其他重金属吸附滞留机制。因此,土柱实验的吸附结果可以更准确地衡量土壤吸附重金属的潜力。

土壤对重金属的吸附受到土壤性质和重金属竞争吸附等因素控制[17]。使用不同性质土壤填充土柱,能够研究不同理化因素对土壤重金属吸附的影响。前人主要利用土柱实验研究了不同土壤pH[18]和不同土壤有机质组成[19-20]等对土壤吸附重金属的影响。于童等[21]通过对土壤加入氧化剂和还原剂的方式,人为设置了5种不同初始氧化还原电位的土柱,初步探讨了氧化还原度对重金属运移速度和吸附量的影响,拓宽了土柱实验研究范围,研究表明氧化性土壤中Cu和Zn的吸附容量和固持能力增加。实际上,重金属污染土壤往往有多种金属元素共同存在,随着更多研究者对竞争吸附的关注,土柱实验逐渐从单一金属拓展为多金属体系。例如,徐阳阳等[22]通过土柱实验分别探究了单一Cu、Cu和Pb同时竞争以及先Pb后Cu顺序竞争条件下高岭土对Cu的吸附特性,结果显示顺序运移吸附量高于同时竞争,表明顺序竞争对土样Cu吸附更大,同时说明土柱实验能够自主控制重金属吸附顺序,更有利于细化竞争吸附研究。

此外,为了更深层次地认识重金属在土壤内的吸附特征,学者们往往将土柱实验与数学模型相结合。首先通过动态吸附模拟得到一条重金属的特征曲线(穿透曲线,Breakthrough curves,BTCs),然后将实验数据与数学模型拟合,获得溶质运移和吸附能力的相关参数。现阶段能够用于模拟重金属在土壤中迁移的数值模拟软件主要有HYDRUS-1D[23]、COMSOL[24]、CXTFIT[14,19]等,其中常用的模型包括对流弥散方程(Convection dispersion equation,CDE)、Thomas模型[25]、两点模型(Two-site model,TSM)[19,23,26]等。不同模型的应用场景有所不同,且具有特定优点和局限性,需要研究者根据研究目的和研究尺度进行选择(表1)。

1.2　淋滤环境生态风险研究

土壤重金属的重要来源除自然风化外主要包括城市垃圾填埋、污水污泥使用和矿山开采冶炼等人为来源[28]。土柱实验常被用来探究生活垃圾和矿石矿渣等污染源在雨水动态淋滤下重金属的释出特征和环境风险[29-30]。例如,徐斌等[31]对生活垃圾焚烧炉渣进行土柱淋滤实验,发现Cu的浸出浓度严重超过地表水环境浓度标准,垃圾焚烧炉渣工程具有一定的环境风险。

实际的土壤重金属污染环境复杂多变,土柱实验在模拟实际污染环境方面有着广泛应用空间。例如,金属矿山的开采往往伴随着酸性矿山废水的产生,其通常具有低pH值、高浓度硫酸盐和潜在毒性金属的特点。Pan等[32]利用土柱实验成功模拟了酸性矿山废水灌溉水稻土的连续淹水环境,结果表明,相较于对照组(去离子水土柱),使用酸性矿山废水的土柱孔隙水中的Cu和Cd浓度大幅提高,且土壤中的可交换态Cu和Cd显著增多,迁移性和生物可利用性增加,该研究结果为矿山废水污染农田治理提供了科学依据。此外,污泥因含有充

表1　土壤重金属研究中土柱实验常用溶质运移模型

Table 1　Commonly used solute transport models in soil column experiments to research in soil heavy metal behaviors

模型名称	应用场景	关键参数	使用特点	研究人员
对流弥散方程(CDE)	考虑溶质在土壤中随流体流动、与土壤及土壤中其他物质发生化学反应以及扩散作用的耦合	弥散系数D、达西流速q	能够正确反映溶质运移过程、初始条件以及边界条件可任意设置但在实际条件下参数测定难以达到要求	Nielson和Biggar[27]
两点模型(TSM)	考虑土壤异质性和吸附交换点位差异等化学非平衡因素的影响, 是平衡CDE模型的修正	弥散系数D、阻滞因子R_d、分配系数K_d、质量转移系数ω	介质非均匀时, 其扩散作用会导致BTCs的几何形状不对称且有明显拖尾现象	Van Genuchten和Wagenet[26]
Thomas模型	基于二阶吸附动力学模型推导, 假设吸附-解吸不存在Langmuir模型轴向渗透, 假设分离因子恒定	最大吸附容量q_0、吸附速率常数K_{th}	适用于有利或不利的等温线, 但吸附通常不受化学反应动力学的限制而受相间传质的控制, 会导致误差	Thomas[25]

足的、能促进植物生长的有机物质，常作为肥料应用在城市绿化中[33]，但其中的重金属可能会迁移至土壤中，具有一定环境风险。土柱实验能够用来模拟污泥的土地利用过程，研究污泥重金属迁移特征，评估污泥利用的潜在风险。Li等[34]使用污泥和土壤分层土柱，模拟长期酸雨淋滤过程，结果显示污泥中Cu、Pb等重金属均明显减少并迁移至下层土壤，导致当地土壤具有轻度到中度的潜在生态风险。苟剑锋等[35]在室内土柱中研究了污泥中Cu、Zn和Cd的迁移状况，将污泥施入黄土并模拟1年灌溉后，重金属大部分滞留在耕作层，淋滤液中重金属含量极少，证明污泥在黄土地区的土地利用是增加土壤肥力的可行方式。最后，污染土壤经长期酸雨淋滤还可能会导致地下水环境的污染，柳山等[36]使用土柱实验模拟酸雨淋滤120 h后发现重金属垂向迁移可达20 cm，且淋滤液中Pb及Cd浓度均超过中国地下水Ⅲ类质量标准限值，说明酸雨淋滤作用下土壤重金属可能会进一步对地下水环境产生污染。因此，土柱实验能够反映实际场景下的污染物迁移和形态转化规律，为土壤和地下水重金属污染风险评估和防治提供有效研究手段。

1.3 土壤重金属污染修复研究

土壤淋洗技术是一种很有前景的重金属污染土壤修复技术，通常使用淋洗剂结合机械过程减少和去除土壤污染物[37-38]，一般分为原位和异位两种修复方式，采用批洗和柱洗的淋洗手段，在操作上柱洗更适合大规模土壤，因此，土柱实验是模拟原位土壤淋洗修复技术常用的方法[39]。以往的研究表明对土壤重金属有较好去除效果的淋洗剂包括乙二胺四乙酸(EDTA)及其盐类、鼠李糖脂等生物表面活性剂[40-41]，以及三氯化铁盐溶液[42]和柠檬酸[39]等试剂。

植物修复技术是修复大面积污染土壤的良好方式，即利用自然生长或人工培育的植物去除、吸收或稳定土壤重金属[43]。然而，植物修复具有所需时间长的局限性，为提高效率，研究者常使用生物炭等土壤改良剂来改善植物生长、增加植物对重金属的吸收。Rees等[44]首次将植物修复技术与室外大型土柱实验相结合，在土柱表层种植Cd/Zn超累积植物天蓝遏蓝菜(Noccaea caerulescens)并添加生物炭以增加该植物的发芽率和成活率，4年长期监测结果表明，超累积植物去除Cd和Zn的比例分别为40%和4%，土壤内重金属有效性有所下降，但有10%的重金属从表层迁移至更深层，表明植物对重金属的提取效率和重金属长期沿土壤剖面迁移的风险仍然需要重视和进一步探究，而土柱实验在这方面仍有更大应用空间。

2 土柱实验设计应注意的关键问题

根据前人相关研究，可将土柱装置分为供水装置、土柱渗流柱体和淋滤液接收装置三部分，分别如图1的A、B和C。本章将依次对各部分在实验中所需注意的问题进行详细总结。

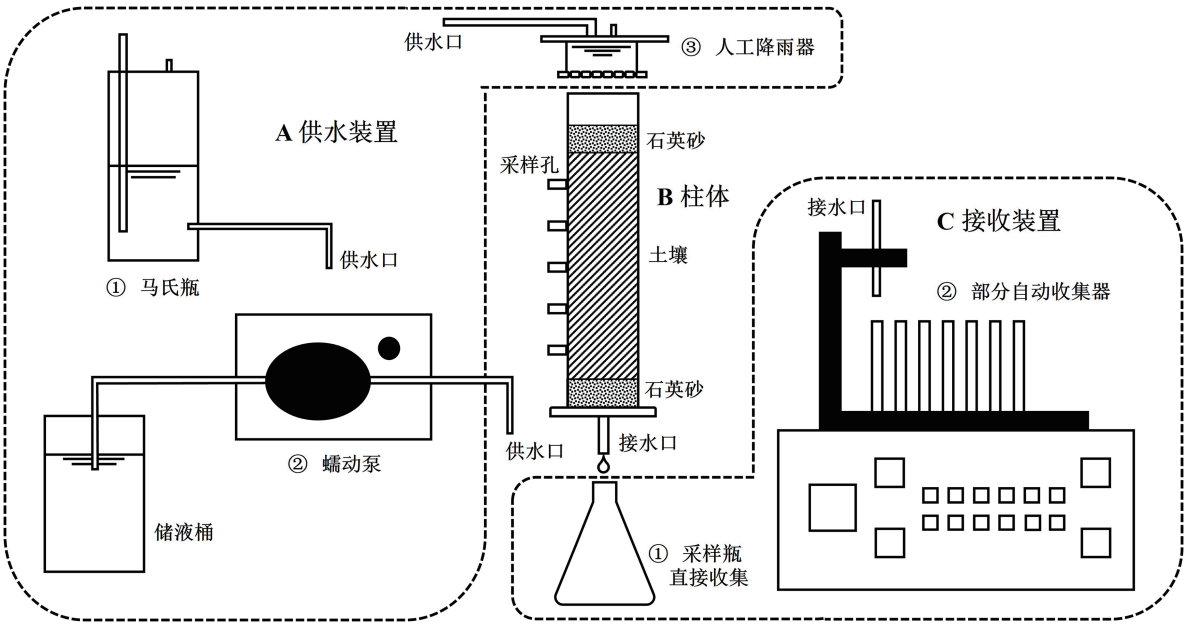


图1 土柱装置常见结构

Fig.1 Common structure of soil column

2.1　淋滤液配制与添加

淋滤液配制方式　研究者需要结合实验目的配制淋滤液,通常分为污染废水和雨水两类淋滤液。研究中通常使用单一或多种重金属的混合溶液来模拟污染废水[45],但在模拟实际环境时,还需要注意淋滤液成分的复杂性,如Pan等[32]提前采集研究区酸性矿山废水,根据其pH值、SO_4^{2-}、Cd^{2+}和Cu^{2+}等各类离子浓度来配制淋滤液以尽可能接近污染场景。模拟雨水最便捷的方法为根据研究区域降雨条件(硫酸或硝酸型酸雨),使用硫酸或硝酸调节至特定pH,但为使降雨条件更加贴近实际,可搜集参照当地已有的降雨资料,配制相应的淋滤液或直接收集雨水样品用于实验,研究中常见的雨水配制方法总结于表2。此外,当研究需要计算弥散系数等参数时,要首先使用穿透性强和吸附性差的保守性离子(如Cl^-、Br^-等)配制淋滤液进行土柱示踪试验。

淋滤液添加方式　添加淋滤液常用的工具为马里奥特瓶,也称为马氏瓶(图1A:①),因其特殊构造能够提供恒定水头和进水流速而被广泛应用,但其存在水位

表2　雨水淋滤液配制方法

Table 2　Preparation methods of rainwater leachate

研究区域	淋滤液类别	配制成分	pH	配制依据	文献来源
广东	硫酸-硝酸型酸雨	H_2SO_4:HNO_3=1.5:1(摩尔比) NH_4NO_3=3.312、 NH_4Cl=1.065、 Na_2SO_4=2.13、 K_2SO_4=2.262、 $CaSO_4{\cdot}2H_2O$=6.003(mg/L)	3.5~7.0	参考广州市雨水主要阴阳离子成分	[46]
华南地区	硫酸型酸雨	H_2SO_4:HNO_3=7:1 (摩尔比)	4.0	参考华南地区降雨pH和 硫酸硝酸根比值	[47]
山西	硫酸-硝酸型酸雨	H_2SO_4:HNO_3=3:2 (质量比)	4.2	结合我国酸雨类型现状和山 西省酸雨最严重区域的pH	[48]
湖南	硫酸型酸雨	H_2SO_4:HNO_3=5:1 (摩尔比)	5.5	湖南酸雨监测资料	[49]
黑龙江	普通降雨	Ca^{2+}=2.42、Na^+=4.66、 NH_4^+=4.55、Mg^{2+}=0.35、 K^+=0.44、SO_4^{2-}=2.60、 NO_3^-=2.01、Cl^-=0.94、 HCO_3^-=9.13(μmol/L)	6.64	吉林降雨监测资料	
湖南	酸雨	Ca^{2+}=33.0、Na^+=21.0、 NH_4^+=59.0、Mg^{2+}=5.00、 K^+=8.00、SO_4^{2-}=60.0、 NO_3^-=15.0、Cl^-=21.0(μmol/L)	4.9	湖南酸雨监测资料	[18]
北京	普通降雨	Ca^{2+}=38.2、Na^+=1.63、 NH_4^+=23.4、Mg^{2+}=6.76、 K^+=1.20、SO_4^{2-}=49.8、 NO_3^-=8.41、Cl^-=3.15、 HCO_3^-=4.84(μmol/L)	6.01	北京降雨资料	
湖北省大冶市	酸雨	Pb^{2+}=0.02、Ca^{2+}=0.13、 Mg^{2+}=0.08、K^+=0.31、 CO_3^{2-}=1.25、NH_4^+=1.41、 SO_4^{2-}=2.49、NO_3^-=0.83、 Cl^-=2.16(mg/L)	4.5、 5.5	结合湖北省环境质量状况公报 和实际采集的雨水成分	[36]
贵州	酸雨	雨水加H_2SO_4	4.35	收集当地实际雨水	[50]
浙江省宁波市	酸雨	Ca^{2+}=1.50、Na^+=6.80、 NH_4^+=2.62、Mg^{2+}=2.00、 K^+=1.78、SO_4^{2-}=10.0、 CO_3^{2-}=2.61、Cl^-=1.17(mg/L)	5.0	参考常见雨水主要成分和当地雨水pH	[34]

控制不够精准和容易受外界扰动的问题[51]。因此,在对流速精度要求较高的情况下,一般需要使用蠕动泵(图1A:②),蠕动泵还具有可以自主控制添加方式的优点,比如连续匀速注入和脉冲式注入等方式[52]。此外,若实验需要模拟降雨条件,可使用人工模拟降雨器(图1A:③),起到控制雨量和均匀布水的作用[46]。

2.2 柱体设计与装填

土柱材质 土柱材料的选择需要综合考虑研究对象和材料成本等因素。出于结构特点和防止流体流失的原因,土柱通常使用刚性和不透水的外壳材料,如陶瓷、有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)、玻璃、不锈钢、聚四氟乙烯等。因研究对象为重金属,还需考虑材料是否含有重金属成分及其对重金属的吸附性,如各类不锈钢中含有大量重金属Cr和Ni,而大多数多孔陶瓷材料含有能够吸附Al的氢氧化物[53],因此二者不适于此类研究。材料的透明度也是需考虑的因素,非透明材料可以模拟土壤避光环境,防止土柱被阳光照射,避免藻类生长和光合作用影响,但是不便于随时观察实验进程中土柱的变化,可采用透明材料并使用铝箔对土柱进行包裹进行避光实验[32]。

土柱尺寸 土柱尺寸是影响实验周期的最主要因素之一。当土壤对重金属的亲和性很强时,土柱实验的穿透曲线持续时间会受此影响而显著变长。土壤对重金属的亲和性与重金属种类和土壤性质相关,前人对此已开展多项研究(表3)。例如,在相同土壤中,Cr(Ⅵ)、Cd和Pb 3种重金属的突破速度为Cr(Ⅵ)>>Cd>Pb,其中Cr(Ⅵ)最快仅需5 h,而Cd和Pb需几百甚至上千小时[28]。商建英[54]的研究表明,Cd在不同性质土壤中穿透曲线的完成时间有2~4倍的差别,其顺序为:壤质砂土<砂质壤土<粉壤土。因此,为了实验时间的合理化,针对土壤性质和重金属种类对土柱尺寸进行把控极为重要,当土壤中有机质和黏粒含量较高或重金属具有很高亲和力时,一般会减小土柱尺寸,从而提高实验效率(表3)。Behroozi等[15]使用注射器自制了一种微型土柱(直径=1.2 cm,长度=10 cm),有效加快了实验进程。除减小土柱尺寸外,适当的增大重金属溶液流速也可以缩短实验时间。Miretzky等[55]采用很小土柱(直径=0.5 cm,长度=7.5 cm)的同时使用了较高的进液流速,来研究Zn^{2+}在土壤中的吸附与滞留,6天就可得到完整的穿透曲线。

土柱装填 用来装填土柱的土壤分为原状土和扰动土两种类型。原状土指的是使用工具直接采集野外原状土柱[57],能够保留土壤原本的结构和理化性质,例如土壤中的洞穴、根腔和其他裂缝,能尽量在实际状态下研究土壤结构对溶质运移的影响。但可能存在采样工具压实或碰撞破坏土壤孔隙度的现象,造成土柱内部的破裂,影响水分运输,产生优先流和侧壁流,不利于实验的重现性[58-59]。扰动土一般指的是经过晾干、研磨和筛分等人工处理措施的均质土壤,有利于保证实验的重现性。选择不同土壤填充土柱会对所获得的结果产生影响,例如Camabreco等[60]研究表明,人为填充的均质土柱中微量重金属和溶解有机质的淋出率低于原状土柱,可能是由于原状土土柱含有较大孔隙或优先流通道,有利于淋滤液的流动,而均质土柱中溶液流动性较差。因此,研究者在选择填充土柱的土壤时需平衡取舍实验的重现性和现实性。

在填充土柱前应提前计算好所需的土壤质量,按照一定的土壤容重进行填充,可使用如下公式计算:

$$M = V \times \gamma \times (1 + w/100) \quad (1)$$

式中,M为所需土壤质量(g);V为土柱体积(cm^3);γ为填装所需土壤容重(g/cm^3);w为土壤含水率(%)。

装填土柱时可采用干法[46]、湿法[61]以及干湿循环方法[62-63],并根据土柱长度分层仔细装填,保证土柱土壤的均匀密实[57]。此外,为使土柱顶部布水均匀和防止底部土壤颗粒堵塞出水孔,通常需要在顶部和底部分别铺垫一层石英砂(图1B)。

2.3 样品收集与测定

淋滤液收集 当土柱长度较长时,为观察剖面上不同深度变化情况可在柱体上提前预留其他采样孔[49](图1B)。淋出液的收集方式需根据实验进程进行调整,土柱流速较慢且需要长期监测淋出液动态时,可直接收集(图1C:①),采样间隔时间可以是1天或数天[46,64]。而当土柱流速较快,需要观测较短时间内的动态变化时,则可以借助自动收集器(图1C:②),设置以小时、分钟甚至秒钟为单位的时间间隔[19,65-66]。淋出液样品收集后应及时处理和测定,以便判断实验进度。

其他实验参数的测定 柱体采样孔还可以用来采集土柱剖面土壤样品,但需要控制采样量以免影响土壤结构。此外,若要获取更多土壤内部参数进行辅助分析(如pH、氧化还原电位、电导率等),可以采用侵入式测定方式,在柱体上的采样孔放置侵入式器械,如电导率探头[67]和氧化还原探头[68]等,一些研究还会使用压力传感器来判断流体运动是否符合达西定律或菲克定律[69]。需要说明的是,这些侵入式检测器放置在土柱内也可能会影响土柱内部结构和流体运动,因此需同时进行无侵入式检测器的对照实验,以确保这些装置不会干扰实验结果[70]。随着科学技术的不断发展,现已存

表3　土柱实验穿透曲线完成时间及其影响因素

Table 3　Parameters and completion time of breakthrough curves(BTCs) in soil column experiments

重金属种类	浓度/(mg/L)	土壤质地	土柱长度/cm	土柱直径/cm	流速/(mL/min)	完成时间/h	文献来源
Cd	100	壤质砂土	3.75	4.98	0.41	153	[54]
		砂质壤土				435	
		粉壤土				660	
	1 036	壤质砂土	7.50			40	
		砂质壤土				130	
		粉壤土				160	
Zn	20	砂质壤土	3.00	0.50	0.119	27.6	[55]
					0.086	38.3	
					0.067	50.6	
			7.20		0.086	88.4	
Zn	100	砂质粘壤土	10	1.20	0.05	250	[15]
	80					350	
	60					380	
	40					500	
	20					780	
	10					1 500	
Cr(Ⅵ)	10	粉砂质粘壤土	20	18.50	2.80	40	[28]
			40			96	
			60			320	
Cr(Ⅵ)	30	粉土	30	4.0	0.08	282	[14]
	20					425	
	10					462	
Pb	350	砂土	40	10	60	3.3	[56]
					40	7.2	
					20	11.3	
					10	16.7	
	35				60	33.3	
					40	65	
					20	133.3	
					10	216.7	

在多种非侵入式检测方式,无需进入柱体就能获得土壤参数(土壤密度、孔隙数量、大小、连通性和孔隙水含量等),如X射线技术、计算机断层扫描技术、核磁共振成像技术和其他光谱技术等[71]。

2.4　其他注意事项

实验环境　模拟自然环境的土柱实验,其设计细节、选址以及后续管理至关重要[7]。土柱实验可设置于实验室、温室或室外自然环境,目前大多数针对土壤重金属的研究为室内小型土柱模拟实验。尽管室外大型土柱更贴近现实,但我国针对土壤重金属方面的大型土柱实验还较为缺乏[72]。室外大型土柱往往需要数年的观察时间,研究难点在于保证土柱在长期实验内能够不

受人为或其他外界因素干扰[73]。

饱和与非饱和土柱 根据土柱内土壤水的饱和程度可将土柱分为饱和与非饱和土柱,分别模拟土壤的饱水带和非饱和带。目前,土壤重金属研究中的土柱实验大多为饱和土柱,非饱和土柱研究较少[74]。本文所述实验方法更加适用于饱和土柱。非饱和土会受到毛细力和其他力的作用,压力势始终为负,必须对其施加吸力以获得孔隙水,不能直接从出水孔采取孔隙水,因此非饱和土柱需要在土柱装置渗流以及采样部分添加更多设计细节,常在采样装置和土壤之间使用刚性多孔材料作为接口,以确保土壤孔隙水和采样装置中液体间的水力联系[75-76]。崔凯等[77]为探究非饱和土中Cd的迁移规律,在土柱底端设计安装了能够使其维持一定负压的真空装置,令土柱上下产生恒定的气压差,能够保证更快且稳定的流速,维持土柱的饱和度。Lewis等[70]对饱和与非饱和土柱实验设计的不同之处进行了详细总结,这里不再重点描述。

3 研究展望

综上,土柱实验在土壤重金属污染研究中得到广泛应用。未来,随着对土壤重金属行为的深入研究,土柱实验还可能在以下方面获得突破:

1)更多物理化学检测手段综合运用。随着技术的发展,数值模拟方法能够很好的与土柱实验相结合。现有使用数学模型的土柱实验研究中,大多数仅仅关注淋滤液中重金属浓度,缺少对土柱内部土壤重金属浓度和形态等其他理化特征动态变化规律的关注。数值模拟虽能为研究提供便利但结果往往与真实情况有一定差距,未来可辅以更多新型物理化学分析技术对实验进行完善,这也为土壤可视化研究提供了新思路。

2)拓宽污染物研究种类。在土壤污染环境日渐多样化和复杂化的状况下,土柱实验的污染物种类研究范围应随之拓宽。As、Cd、Pb、Cu和Zn作为最典型的土壤重金属污染物,已有许多研究者通过土柱实验来研究它们的吸附机制和迁移转化规律。除此之外,Hg也是主要的土壤重金属污染物之一,因其独特的物理化学性质如挥发性和生物累积性,目前仅有少数学者如Miretzky等[78]和Wang等[79]进行了Hg(II)在土壤中吸附特性相关的土柱实验研究。土柱实验能够进一步判定土壤中Hg的归趋,了解水土界面Hg循环通量,更好评估土壤和地下水环境质量。近年来还出现了其他新型重金属污染问题如Tl、Sb的污染,目前对它们的研究还集中在污染浓度和分布情况方面,对其流动性和吸附特征研究甚少[80]。此外,在一些典型行业场地如焦化场地中,重金属常和多环芳烃(PAHs)等有机污染物共同存在[81],亟需针对重金属-有机物复合污染进行土柱实验研究。开展此类研究时在土柱材质的选择上需特别注意,要同时考虑重金属和有机物的特点选择土柱材质,避免选择陶瓷、橡胶和塑料等材质[58]。

3)开展土柱重金属同位素分馏机制研究。重金属稳定同位素如今已经成为示踪土壤、地下水重金属污染源的重要工具,但部分重金属在土壤内的物理、化学和生物过程中可能会发生同位素分馏,影响源解析结果。例如,生物吸收、矿物吸附和有机酸络合过程会发生显著的Zn同位素分馏[82];风化淋滤、沉淀和共沉淀、矿物吸附和有机质络合过程会导致明显的Cd同位素分馏[83]。Zhang等[84]使用循环淋滤土柱装置模拟研究酸雨对矿石的淋滤,发现淋滤液相比于初始的硫化矿更富含重Cd同位素,这说明表生风化过程可以产生较大的Cd同位素分馏,是鲜有的将土柱实验与重金属同位素分馏相结合的研究。未来,土柱实验在土壤重金属及其同位素的环境地球化学行为研究方面仍然具有广阔应用前景。

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] Yan K, Wang H Z, Lan Z, et al. Heavy metal pollution in the soil of contaminated sites in China: research status and pollution assessment over the past two decades[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 373: 133780.

[3] Shaheen S M, Tsadilas C D, Rinklebe J. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2013, 201/202: 43–56.

[4] 葛磊, 方凤满, 周浩, 等. 菜子湖湿地不同类型土壤重金属的垂直分布特征及迁移规律[J]. 环境化学, 2024, 43(3): 1–9.

[5] 唐锡良, 周奉, 孙溢点, 等. 流域重金属迁移转化过程及模型研究综述[J]. 中国农村水利水电, 2023(4): 54–61, 68.

[6] Sołtysiak M, Rakoczy M. An overview of the experimental research use of lysimeters[J]. Environmental & Socio-economic Studies, 2019, 7(2): 49–56.

[7] Howell T A. Lysimetry[A]. Encyclopedia of soils in the environment[M]. Oxford: Elsevier, 2005: 379–386.

[8] Abdulkareem J, Abdulkadir A, Abdu N. A review of different types of lysimeter used in solute transport studies[J]. International Journal of Plant & Soil

Science, 2015, 8(3): 1–14.
[9] Serrano S, Garrido F, Campbell C G, et al. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain[J]. Geoderma, 2005, 124(1/2): 91–104.
[10] Huang Z Y, Jiang L, Wu P X, et al. Leaching characteristics of heavy metals in tailings and their simultaneous immobilization with triethylenetetramine functioned montmorillonite (TETA-Mt) against simulated acid rain[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115236.
[11] 朱亦珺, 祝怡斌, 鞠丽萍, 等. 土壤重金属污染现状污染修复研究进展: 中国环境科学学会学术年会论文集(4)[C]//2016中国环境科学学会. 北京: 中国环境科学, 2016.
[12] 宗良纲, 徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(3): 331–335.
[13] 景丽洁, 王敏. 不同类型土壤对重金属的吸附特性[J]. 生态环境, 2008, 17(1): 245–248.
[14] 王玉雪, 童菊秀, 李壁君. 土壤中Cr(Ⅵ)吸附规律试验研究[J]. 排灌机械工程学报, 2020, 38(11): 1167–1173.
[15] Behroozi A, Arora M, Fletcher T D, et al. Sorption and transport behavior of zinc in the soil; Implications for stormwater management[J]. Geoderma, 2020, 367: 114243.
[16] Seo D C, Yu K W, DeLaune R D. Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: batch and column experiments[J]. Chemosphere, 2008, 73(11): 1757–1764.
[17] 张磊, 宋凤斌. 土壤吸附重金属的影响因素研究现状及展望[J]. 土壤通报, 2005, 36(4): 628–631.
[18] Hou H, Yao N, Li J N, et al. Migration and leaching risk of extraneous antimony in three representative soils of China: lysimeter and batch experiments[J]. Chemosphere, 2013, 93(9): 1980–1988.
[19] 霍丽娟, 王美玲, 赵慧超, 等. 不同组成有机质对土壤中砷迁移行为的影响[J]. 地球与环境, 2022, 50(2): 184–191.
[20] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter[J]. Science of the Total Environment, 1998, 209(1): 27–39.
[21] 于童, 徐绍辉, 林青. 不同初始氧化还原条件下土壤中重金属的运移研究Ⅰ.单一Cd、Cu、Zn的土柱实验[J]. 土壤学报, 2012, 49(4): 688–697.
[22] 徐阳阳, 艾英钵, 范志浩, 等. Cu^{2+}在高岭土土柱中运移时的吸附特性研究[J]. 河南科学, 2019, 37(11): 1790–1795.
[23] 孙莹莹, 徐绍辉. 不同pH值和离子强度下土壤Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+的运移特征[J]. 农业工程学报, 2013, 29(12): 218–227.
[24] 郭佳雯, 廖敏, 谢晓梅, 等. 铅锌冶炼厂冶炼渣淋溶释放的铅在红壤中垂直迁移特征[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(8): 990–996, 1009.
[25] Thomas H C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system[J]. Journal of the American Chemical Society, 1944, 66(10): 1664–1666.
[26] Van Genuchten M T, Wagenet R J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical Development and Analytical Solutions[J]. Soil Science Society of America Journal, 1989, 53(5): 1303–1310.
[27] Nielsen D R, Biggar J W. Miscible displacement in soils: I. experimental information[J]. Soil Science Society of America Journal, 1961, 25(1): 1–5.
[28] Dong D M, Zhao X M, Hua X Y, et al. Investigation of the potential mobility of Pb, Cd and Cr(VI) from moderately contaminated farmland soil to groundwater in Northeast, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2/3): 1261–1268.
[29] Cappuyns V, Alian V, Vassilieva E, et al. pH dependent leaching behavior of Zn, Cd, Pb, Cu and As from mining wastes and slags: kinetics and mineralogical control[J]. Waste and Biomass Valorization, 2014, 5(3): 355–368.
[30] Salinas Villafane O R, Igarashi T, Kurosawa M, et al. Comparison of potentially toxic metals leaching from weathered rocks at a closed mine site between laboratory columns and field observation[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(12): 2271–2279.
[31] 徐斌, 何昌轩, 胡艳军, 等. 柱淋滤模式下生活垃圾焚烧炉渣中Cu^{2+}和Zn^{2+}浸出规律[J]. 化工进展, 2020, 39(S2): 406–412.
[32] Pan Y, Chen J F, Gao K, et al. Spatial and temporal variations of Cu and Cd mobility and their controlling factors in pore water of contaminated paddy soil under acid mine drainage: a laboratory column study[J]. Science of the Total Environment, 2021, 792: 148523.
[33] Fytili D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(1): 116–140.
[34] Li F L, Shao L Z, Chen Y H, et al. Leaching characteristic of potentially toxic metals of artificial soil made from municipal sludge compost[J]. Chemosphere, 2021, 270: 128632.
[35] 苟剑锋, 高冬香, 曾正中, 等. 污泥施入黄土后重金属Cu、Zn、Cd的淋滤迁移[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 3002–3008.
[36] 柳山, 向珏贻, 李燕妮, 等. 模拟酸雨入渗对土壤重金属释放规律的研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(5): 132–139.
[37] Chaiyaraksa C, Sriwiriyanuphap N. Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of $Na_2S_2O_5$ and Na_2EDTA[J]. Chemosphere, 2004, 56(11): 1129–1135.
[38] Yang Z H, Zhang S J, Liao Y P, et al. Remediation of heavy metal contamination in calcareous soil by washing with reagents: a column washing[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 778–785.
[39] 李丹丹, 郝秀珍, 周东美. 柠檬酸土柱淋洗法去除污染土壤中Cr的研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(10): 1999–2004.
[40] Parthasarathi R, Sivakumaar P K. Biosurfactant mediated remediation process evaluation on a mixture of heavy metal spiked topsoil using soil column and batch washing methods[J]. Soil and Sediment Contamination, 2011, 20(8): 892–907.
[41] Mulligan C N, Wang S L. Remediation of a heavy metal-contaminated soil by a rhamnolipid foam[J]. Engineering Geology, 2006, 85(1/2): 75–81.
[42] 罗希, 林莉, 李青云, 等. 镉污染稻田土壤土柱淋洗修复研究[J]. 长江科学院院报, 2017, 34(6): 24–28, 34.
[43] Baker A J M, Brooks R R, Pease A J, et al. Studies on copper and cobalt tolerance in three closely related taxa within the genus *Silene* L. (Caryophyllaceae)

from Zaïre[J]. Plant and Soil, 1983, 73(3): 377–385.

[44] Rees F, Sterckeman T, Morel J L. Biochar-assisted phytoextraction of Cd and Zn by Noccaea caerulescens on a contaminated soil: a four-year lysimeter study[J]. Science of the Total Environment, 2020, 707: 135654.

[45] Chotpantarat S, Ong S K, Sutthirat C, et al. Competitive sorption and transport of Pb^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, and Zn^{2+} in lateritic soil columns[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 391–396.

[46] 王芳婷. 珠江三角洲平原海陆交互背景下土壤中镉的迁移转化规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2021.

[47] Qi G X, Jia Y F, Liu W J, et al. Leaching behavior and potential ecological risk of heavy metals in Southwestern China soils applied with sewage sludge compost under acid precipitation based on lysimeter trials[J]. Chemosphere, 2020, 249: 126212.

[48] 刘继东, 任杰, 陈娟, 等. 酸雨淋溶条件下赤泥中重金属在土壤中的迁移特性及其潜在危害[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 76–84.

[49] 郭佳雯. 红壤地区铅锌冶炼厂土壤铅镉污染特征及其形成机制[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.

[50] 范百龄, 石晓磊, 安焱. 模拟酸雨条件下铅锌矿区土壤重金属的淋溶特征及其生物炭稳定化[J]. 金属矿山, 2022(5): 221–226.

[51] 姚仰平, 陈伟, 陈含. 马氏瓶回流原理分析[J]. 力学与实践, 2020, 42(1): 22–27.

[52] 张锦鹏. 生活填埋场复合污染土淋洗修复机理与高效淋洗剂筛选室内试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2021.

[53] Wenzel W W, Sletten R S, Brandstetter A, et al. Adsorption of trace metals by tension lysimeters: nylon membrane *vs*. Porous ceramic cup[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(5): 1430–1434.

[54] 商建英. 镉在土壤中吸附特性的研究及运移动态的数值模拟[D]. 北京: 中国农业大学, 2003.

[55] Miretzky P, Muñoz C, Carrillo-Chávez A. Experimental Zn(II) retention in a sandy loam soil by very small columns[J]. Chemosphere, 2006, 65(11): 2082–2089.

[56] 周璐. 重金属Pb^{2+}在砂土中的迁移及吸附特性[D]. 吉林: 东北电力大学, 2019.

[57] Bégin L, Fortin J, Caron J. Evaluation of the fluoride retardation factor in unsaturated and undisturbed soil columns[J]. Soil Science Society of America Journal, 2003, 67(6): 1635–1646.

[58] 肖佩文, 肖保华. 土柱淋洗实验研究进展及其在土壤有机碳迁移研究中的应用展望[J]. 地球与环境, 2021, 49(1): 106–114.

[59] Miller C J, Yesiller N, Yaldo K, et al. Impact of soil type and compaction conditions on soil water characteristic[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2002, 128(9): 733–742.

[60] Camobreco V J, Richards B K, Steenhuis T S, et al. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns[J]. Soil Science, 1996, 161(11): 740–750.

[61] Sentenac P, Lynch R J, Bolton M D. Measurement of a side-wall boundary effect in soil columns using fibre-optics sensing[J]. International Journal of Physical Modelling in Geotechnics, 2001, 1(4): 35–41.

[62] Moyer J W, Saporito L S, Janke R R. Design, construction, and installation of an intact soil core lysimeter[J]. Agronomy Journal, 1996, 88(2): 253–256.

[63] Bowman B T. Mobility and persistence of metolachlor and aldicarb in field lysimeters[J]. Journal of Environmental Quality, 1988, 17(4): 689–694.

[64] Xiao X Y, Jiang Z C, Guo Z H, et al. Effect of simulated acid rain on leaching and transformation of vanadium in paddy soils from stone coal smelting area[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 109: 697–703.

[65] Duan R B, Fedler C B, Li X F, et al. Co-transport of Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, and Zn^{2+} in the columns of polyaluminium chloride and anionic polyacrylamide water treatment residuals[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 45: 102475.

[66] 王玉军, 周东美, 孙瑞娟, 等. 土壤中铜、铅离子的竞争吸附动力学[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 555–559.

[67] Gowing J W, Konukcu F, Rose D A. Evaporative flux from a shallow watertable: the influence of a vapour–liquid phase transition[J]. Journal of Hydrology, 2006, 321(1/2/3/4): 77–89.

[68] Nay M, Snozzi M, Zehnder A J B. Behavior of chemical contaminants under controlled redox conditions in an artificial sequential soil column system and in batch cultures[J]. Biodegradation, 1999, 10(6): 405–414.

[69] Anderson S J, Barry D A. Experimental investigation of brine transport through sand: Geo-environment 97: proceedings of the 1st Australia-New Zealand conference on environmental geotechnics, Melbourne, November 26–28, 1997[C]. A Bouazza, J Kodikara and R Parker Rotterdam: AA Balkema, 1997.

[70]]Anderson S J, Barry D A. Experimental investigation of brine transport through sand[C]//1997 Australia-New Zealand conference on environmental geotechnics geoenvironment. Melbourne: Environmental Geotechnics, 1997.

[71] 聂静, 曾强, 光布加甫·珊珠, 等. 土柱淋滤实验应用进展与展望: 中国环境科学学会学术年会论文集(8)[C]//2014中国环境科学学会. 北京: 中国环境科学, 2014.

[72] 上官宇先, 秦晓鹏, 赵冬安, 等. 利用大型土柱自然淋溶条件下研究土壤重金属的迁移及形态转化[J]. 环境科学研究, 2015, 28(7): 1015–1024.

[73] Aronsson P G, Bergström L F. Nitrate leaching from lysimeter-grown short-rotation willow coppice in relation to N-application, irrigation and soil type[J]. Biomass and Bioenergy, 2001, 21(3): 155–164.

[74] 郭文凯. 非饱和土中的水热传输过程及重金属污染物迁移试验研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2020.

[75] Mccord J. Handbook of vadose zone characterization and monitoring[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25(4): 925.

[76] Chu Y J, Jin Y, Baumann T, et al. Effect of soil properties on saturated and unsaturated virus transport through columns[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(6): 2017–2025.

[77] 崔凯, 李宝元, 李兴斯. 非饱和土中镉离子迁移规律的实验研究[J]. 水动力学研究与进展: A辑, 2003, 18(6): 725–731.
[78] Miretzky P, Bisinoti M C, Jardim W F. Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies[J]. Chemosphere, 2005, 60(11): 1583–1589.
[79] Wang D Y, Qing C L, Guo T Y, et al. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant systems[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1997, 95(1): 35–43.
[80] Martínez-Lladó X, Valderrama C, Rovira M, et al. Sorption and mobility of Sb(V) in calcareous soils of Catalonia (NE Spain): Batch and column experiments[J]. Geoderma, 2011, 160(3/4): 468–476.
[81] 王耀锋, 何连生, 姜登岭, 等. 我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5938–5948.
[82] 马蕾, 李丹丹, 吕逸文, 等. 锌同位素地球化学及应用研究进展[J]. 地球化学, 2022, 51(2): 161–175.
[83] 万丹, 陈玖斌, 张婷, 等. 镉同位素分馏及其在示踪土壤镉来源和迁移转化过程中的应用进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 341–352.
[84] Zhang Y X, Wen H J, Zhu C W, et al. Cd isotope fractionation during simulated and natural weathering[J]. Environmental Pollution, 2016, 216: 9–17.

Research Progress and Prospects in Soil Column Experiments to Study Soil Heavy Metal Pollution

LI Weina, CAI Hongming, YUAN Wei, ZHENG Wang, CHEN Jiubin
(Institute of Surface-Earth System Science, School of Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The increasing severity of soil heavy metal pollution has raised concerns. The impact of heavy metal behaviors such as adsorption, migration, and transformation in soil on the environment has become a focal point for researchers. Soil column experiments serve as an effective tool in simulating the intricate processes of pollutant migration and transformation within the soil. It has been widely used to investigate the mechanisms of soil heavy metal pollution, assess soil and groundwater environmental risks, and remediate soil heavy metal pollution. However, due to different experimental conditions, e.g. leaching conditions, soil properties, and heavy metal properties, there is no universal procedure for soil column experiments. Therefore, researchers need to design the soil column structure and develop rational experimental plans on their own. This paper reviews recent advancements in the application of soil column experiments in heavy metal pollution research, outlines essential considerations in the design of these experiments, and provides a prospective outlook on their future application in studying soil heavy metal pollution. The aim is to present fresh research ideas and methods for investigating heavy metal pollution in soils under complex conditions.

Keywords: soil column experiment; soil; heavy metal; review