

皂苷与 EDTA 复合淋洗污染壤土中 Cu、Pb 的效果研究

邓红侠, 李 珍, 杨亚莉, 许 岩, 杨亚提*

(西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:采用振荡和柱淋洗方法,选用生物表面活性剂皂苷和螯合剂乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)作淋洗剂,研究了 EDTA、皂苷及其复合液对污染壤土中重金属 Cu、Pb 的淋洗效果,并比较不同淋洗剂淋洗前后重金属的形态变化特征。结果表明:EDTA 浓度为 0.5、1.0 mmol·L⁻¹ 时与不同质量浓度皂苷复合振荡淋洗 Cu、Pb 时表现为协同作用,对 Pb 的协同作用尤为明显;EDTA 浓度大于 5.0 mmol·L⁻¹ 时,与不同质量浓度皂苷复合淋洗 Cu、Pb 表现为拮抗作用。1.0 mmol·L⁻¹ EDTA、50 g·L⁻¹ 皂苷及其复合淋洗液(1.0 mmol·L⁻¹ EDTA 与 50 g·L⁻¹ EDTA)对土柱中 Cu、Pb 的累积淋洗量均随着淋洗液体积的增大而逐渐增加;1.0 mmol·L⁻¹ EDTA 与 50 g·L⁻¹ 皂苷复合淋洗土柱中 Cu 时表现为协同作用,其对单一及复合污染壤土中 Cu 的累积淋洗百分率分别为 23.59%和 21.57%,对 Pb 的累积淋洗百分率分别为 27.59%和 24.92%。柱淋洗前后重金属形态分级结果表明,EDTA、皂苷及其复合淋洗液能有效去除碳酸盐结合态、有机结合态和硫化物残渣态重金属 Cu、Pb;EDTA 与皂苷及其复合淋洗液可显著活化污染壤土中的重金属 Cu、Pb,有望与植物修复技术联用修复重金属污染壤土。

关键词:EDTA;皂苷;铜;铅;污染壤土;淋洗;修复

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)03-0461-10 doi:10.11654/jaes.2015.03.007

Leaching of Copper and Lead in Contaminated Lou Soil with Combined Saponin and EDTA

DENG Hong-xia, LI Zhen, YANG Ya-li, XU Yan, YANG Ya-ti*

(College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In this experiment, leaching of Cu and Pb in their singly or combinedly contaminated Lou soil was studied by chelating agent ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA) and biosurfactant saponin in single or mixed solution, using batch shaking and soil column leaching method. Characteristics of Cu and Pb fractions were compared before and after leaching. In batch shaking test, synergistic effects on Cu and Pb leaching in contaminated Lou soil were observed in different concentrations of saponin solution combined with EDTA (0.5 mmol·L⁻¹ or 1.0 mmol·L⁻¹). The percentages of Pb leaching were higher than those of Cu. However, antagonistic effects on metal leaching were found at EDTA concentrations higher than 5.0 mmol·L⁻¹. In soil column leaching test, cumulative amounts of Cu and Pb leaching in contaminated Lou soil columns increased gradually with increasing cumulative volume of leaching agents at 1.0 mmol·L⁻¹ EDTA or 50 g·L⁻¹ saponin and their mixture. In mix leaching of 1.0 mmol·L⁻¹ EDTA and 50 g·L⁻¹ saponin, the synergistic effects on Cu leaching was observed and the cumulative leaching percentage of Cu was 23.59% and 21.57% for singly and combinedly metals contaminated Lou soils, respectively, while that of Pb was 27.59% and 24.92%, respectively. Carbonate, organic, and sulfide residual fractions of Cu and Pb were effectively leached by 50 g·L⁻¹ saponin, 1.0 mmol·L⁻¹ EDTA and their mixture, demonstrating their significant activating effects on Cu and Pb in contaminated Lou soil. Saponin and EDTA leaching agents in combination with phytoremediation technology could be used to remediate Cu and/or Pb contaminated Lou soil.

Keywords: EDTA; saponin; copper; lead; contaminated Lou soil; leaching; remediation

收稿日期:2014-11-06

基金项目:陕西省农业科技攻关计划项目(2014K02-12-02)

作者简介:邓红侠(1968—),女,陕西岐山人,硕士,实验师,主要从事环境毒理与资源清洁利用方面的研究。E-mail: denghx822@163.com

*通信作者:杨亚提 E-mail: yatiyang@nwsuaf.edu.cn

在对重金属污染土壤的淋洗修复中,选择合适的淋洗剂是影响淋洗修复效果的关键^[1-2]。生物表面活性剂和螯合剂分别作为淋洗剂,可对污染土壤中的重金属进行不同程度的去除,但去除效果受到两种淋洗剂各自性质特点的限制^[3-6]。因此,相关学者从环境友好的修复角度,分别采用不同螯合剂与生物表面活性剂复合修复污染土壤,以降低螯合剂乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)的用量。现有研究表明,不同类型的复合淋洗液对重金属的去除效果存在差异^[7-11]。刘霞等^[9]用鼠李糖脂(Rhamnolipid,简写 RL2)与 EDTA 的复合液淋洗污染壤土中重金属 Cu、Pb,结果表明,当 RL2 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,与 EDTA 和柠檬酸(CIT)复合表现为协同作用;而当 RL2 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时则表现为拮抗作用;复合淋洗液对不同形态的 Cu、Pb 均有较高的去除率。石福贵等^[10]研究表明,将 RL2 和乙二胺二琥珀酸(EDDS)复合后处理污染土壤,显著增加了黑麦草地上部植株中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的含量。

皂苷以良好的环境相容性在污染土壤修复方面日益受到关注^[12]。国内外学者将其单独^[13-19]或与其他淋洗剂复合^[20-22]用于对重金属污染土壤的修复,均取得了一定的成效。平安等^[20]研究表明, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸与 0.7% 皂素的等体积复合液可作为重金属 Cd、Pb、Zn 污灌土壤原位修复的淋洗剂。周楠楠^[21]土柱淋滤研究表明,低浓度($<0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)EDTA 与不同浓度茶皂素复合淋洗 Cu、Cd、Zn 时均表现为协同作用;而浓度大于 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 与各浓度的茶皂素复合淋洗 Cu、Cd、Zn 时均表现为拮抗作用;对 Cd、Zn 和 Cu 各形态的去除效果顺序为弱酸态>可还原态>可氧化态,对残渣态重金属几乎无去除效果。许中坚等^[22]用 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸和 3% 皂素在 1:1 (V/V) 时复合淋洗重金属污染红壤,发现二者对 Zn、Pb 均表现为较强的协同作用,对 Cu 则具有拮抗作用;同时发现复合淋洗液对不同形态重金属的去除效果呈现出显著的差异。然而,目前对于皂苷和 EDTA 复合淋洗重金属污染壤土的修复研究未见报道。

壤土是陕西关中地区的主要耕作型土壤,随着社会和经济的发展,在不同的地区出现了不同程度的重金属污染^[23]。近年来,本课题组研究了 EDTA、RL2 及皂苷对石灰性壤土中重金属 Cu、Pb 的淋洗修复效果,发现 EDTA 对壤土中重金属 Cu、Pb 具有较强的淋洗效果^[9],而 RL2 和皂苷单独使用对污染壤土中重

金属的去除率相对较低。从环境友好、增强修复效果的角度出发,为降低 EDTA 的用量,本研究将不同浓度的 EDTA 与皂苷复合,通过振荡淋洗试验筛选复合淋洗液的最适浓度和配比,并以土柱模拟试验比较最适浓度的 EDTA 与皂苷单一和复合淋洗污染壤土中 Cu、Pb 的效果,同时根据淋洗前后重金属的形态变化,综合评价各淋洗液对土壤中重金属的淋洗效果,试图为重金属污染土壤的绿色化淋洗修复技术提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂及仪器

生物表面活性剂皂苷(上海泰坦科技有限公司)基本性质见表 1,EDTA、 CuSO_4 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 HClO_4 等其余试剂均为分析纯。试验用水为超纯水。

TAS-990 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司),PHS-3C 酸度计,SHZ-82 恒温水浴振荡器,TDL-40B 安亭离心机,AY-220 岛津电子天平。

表 1 皂苷的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of saponin

纯度	pH(H ₂ O)	密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	表面张力/ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	临界胶束 浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
95%	4.86	1.015~1.020	0.050 41	1.25

1.1.2 供试土壤

土样采集于西北农林科技大学北校区试验农场耕层(0~20 cm)区,在室内自然风干,剔除其中的碎石及动植物残体,研磨、充分混匀过孔径 1 mm 尼龙筛,再次混匀后入瓶密封备用。土壤 pH 采用酸度法测定;土壤 CaCO_3 的质量分数采用盐酸中和法;土壤有机质(OM)采用重铬酸钾氧化外加加热法测定;土壤阳离子交换容量(CEC)测定采用醋酸铵交换法;土壤机械组成采用激光粒度仪测定;土壤中 Cu、Pb 的质量分数运用王水-高氯酸消煮-火焰原子吸收法测定。结果见表 2。

表 2 供试壤土的基本理化性质

Table 2 Basic physicochemical properties of tested Lou soil

pH	CaCO_3 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	OM/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	物理黏粒含量 $<0.01 \text{ mm}/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cu/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
8.66	75.5	11.2	20.60	452.2	79.94	68.51

注:OM 为有机质,CEC 为阳离子交换容量。

1.2 试验方法

1.2.1 污染土壤的模拟

分别称取定量的 CuSO_4 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶入一定体积的超纯水中,将该溶液分别加入到定量的供试壤土中,充分搅拌使土壤污染均匀,一个月后入瓶密封并陈化一年,分别制备单Cu、单Pb污染壤土和Cu、Pb复合污染壤土,以下简称“单Cu土、单Pb土及复合土”。准确称取定量污染土壤,运用王水-高氯酸消煮-火焰原子吸收法测得单Cu土和复合土中Cu的总量分别为 484.42 、 $478.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;单Pb土和复合土中Pb的总量分别为 575.45 、 $554.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在Cu、Pb的测定过程中应用标准插入法进行质量控制,以下Cu、Pb的测定均采用火焰原子吸收法。

1.2.2 皂苷、EDTA对污染壤土中Cu、Pb的淋洗

准确称取各污染壤土 1.00 g 于一系列 100 mL 聚乙烯离心管中,分别加入 20 mL 不同浓度的皂苷和EDTA溶液(皂苷溶液浓度梯度为 0 、 0.5 、 1 、 5 、 10 、 15 、 20 、 25 、 30 、 40 、 50 、 60 、 $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,EDTA溶液浓度梯度为 0 、 0.5 、 1.0 、 5.0 、 10.0 、 15.0 、 $20.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 和 NaOH 调节溶液的 pH 值为 5.00 (单因素实验结果为 $\text{pH}5.00$ 时淋洗效果最佳),每处理重复3次。于 25°C 以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 4 h 后, $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min ,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,火焰原子吸收法测定溶液中Cu、Pb的质量浓度,并分别计算皂苷和EDTA对Cu、Pb的淋洗量和淋洗百分率。

1.2.3 EDTA与皂苷复合对污染壤土中Cu、Pb的淋洗

准确称取各污染壤土 1.00 g 于一系列 100 mL 聚乙烯离心管中,按照EDTA溶液与皂苷溶液体积比 $1:1$ 复合,复合液中EDTA浓度梯度为 0 、 0.5 、 1.0 、 5.0 、 10.0 、 15.0 、 $20.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,皂苷浓度均为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,同时调节溶液的 pH 为 5.00 ,每处理重复3次。如1.2.2节振荡、离心、过滤,火焰原子吸收法测定淋洗溶液中Cu、Pb的质量浓度,分别计算各复合淋洗液对污染壤土中Cu、Pb的淋洗量和淋洗百分率。另作上述浓度梯度EDTA溶液与浓度分别为 10.0 、 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的皂苷溶液的复合淋洗试验,在低浓度EDTA范围内筛选淋洗效果较好的复合淋洗液配比。

根据上述实验结果,以复合淋洗时最佳EDTA溶液(较低浓度)与单一淋洗时最佳浓度皂苷的复合溶液进一步淋洗污染壤土。

1.2.4 皂苷、EDTA及其复合淋洗液对污染壤土土柱中Cu、Pb的淋洗

根据复合淋洗液振荡淋洗的结果,分别采用 1.0

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA、 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 皂苷及其复合淋洗液对各污染壤土进行室内模拟土柱淋洗,并以超纯水做对照。

室内模拟土柱为高 48 cm 、内径 40 mm 的玻璃管,柱内底衬孔径为 1 mm 的特弗龙垫片。先在垫片上平铺适量玻璃棉,玻璃棉上再铺以大石子-小石子-细砂(三者高度均为 5 cm)的序列形成的过滤层;在细砂上用玻璃棉包裹 10.00 g 污染土样均匀铺于其中,再铺垫与下端同样高度的过滤层于土样上端形成土柱。以带导管的木塞封闭玻璃管顶部,将蠕动泵与导管连接并保持畅通。先用超纯水润湿土样至饱和后加入各淋洗液,以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的均匀流速进行淋洗,玻璃管下端用 50 mL 聚乙烯烧杯(4% 硝酸浸洗)依次收集各淋出液,每 20 mL 收集1次,共收集 200 mL 。分析淋出液中重金属淋洗量的动态变化特征和累积淋洗量。

1.2.5 淋洗前后重金属形态的变化

取出柱淋洗后的土样,自然风干,磨细过 1 mm 筛备用。分别称取淋洗前后的污染土样 2.00 g 各3份,采用Sposito顺序提取法^[24]提取不同形态的重金属并逐级分离,分析淋洗前后重金属形态的变化。

2 结果与讨论

2.1 EDTA对污染土壤中Cu、Pb淋洗的效果

图1为不同浓度EDTA溶液对污染壤土中Cu、Pb的淋洗曲线。对于单一和复合污染壤土,当EDTA浓度低于 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,均表现为随EDTA浓度增加,Cu、Pb的淋洗百分率大幅增加;当EDTA浓度大于 $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时淋洗百分率增幅较小;在试验最高浓度时,EDTA对单Cu土、复合土中Cu的淋洗百分率分别为 59.35% 和 55.88% ,对单Pb土、复合土中Pb的淋洗百分率分别为 87.54% 和 84.52% 。由此可见,EDTA可作为污染壤土中Cu、Pb的修复剂,且对Pb具有良好的淋洗效果。EDTA对土壤中重金属的去除机制主要归因于其广谱螯合的特性,可以与绝大多数金属离子形成多个五环结构的螯合物^[25]。

图1显示EDTA浓度较大时淋洗百分率增幅较小,归因于土壤中大量的非目标离子Ca、Fe及其他矿物组分也与EDTA络合^[5-6,8],因此从环境友好的角度出发,在用EDTA修复重金属污染壤土时应选择低浓度的EDTA。从图1中也可以看出,淋洗效果较好的EDTA浓度在 $1.0 \sim 10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

2.2 皂苷对污染壤土中Cu、Pb的淋洗效果

不同质量浓度皂苷对污染壤土中Cu、Pb的淋洗

效果如图2所示。随着皂苷质量浓度的增加,污染壤土中Cu、Pb的淋洗百分率呈现大幅度增加。当皂苷质量浓度大于 $50.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Cu、Pb的淋洗百分率增幅较小,且在此浓度时,单Cu土、复合土中Cu的淋洗百分率达到最大,分别为29.02%和25.09%,单Pb土、复合土中Pb的淋洗百分率分别为31.56%和28.03%;当皂苷质量浓度递增至 $70.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,仅Pb的淋洗百分率较前略增,Cu的淋洗百分率呈下降趋势。由此可见,过高浓度皂苷对提高壤土中Cu、Pb的淋洗百分率效果甚微,从经济角度综合考虑, $50.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的皂苷可作为淋洗壤土中Cu、Pb的最适浓度。总体来看,皂苷对壤土中Cu、Pb均有一定的去除作用,对Pb的淋洗效果大于Cu;对单一污染壤土中Cu、Pb的淋洗效果均高于复合污染土壤,与蒋熠峰等^[13]、Yuan等^[14]、Maity等^[18]、许中坚等^[22]的研究结果一致。

关于皂苷对土壤中重金属的淋洗去除机理,Yuan等^[14]、卢宁川等^[16]、朱青青等^[17]及杨芳^[19]的研究认为,皂苷以单齿配体与目标重金属Cu、Pb配位,使污

染土壤中的重金属离子由难溶态转化成可溶态,从而达到淋洗去除的效果。皂苷浓度较低时,土壤颗粒对单分子状态皂苷的吸附作用大于皂苷对Cu、Pb的络合作用,使得少量Cu、Pb离子脱离土壤颗粒表面;当皂苷浓度增大至超过其CMC时,皂苷分子形成的胶团将Cu、Pb离子包围在胶团的单个皂苷分子之间,使其与土壤颗粒的重新结合受阻,并随皂苷胶团转移至土壤液相中,故皂苷对Cu、Pb离子的淋洗百分率也相应增加;当皂苷浓度增加到一定值后,皂苷与Cu、Pb离子的络合反应与胶团的结合达到了平衡,Cu、Pb的淋洗百分率则趋于稳定。本研究结果进一步说明了这一机理。

2.3 EDTA与皂苷复合对污染壤土中Cu、Pb的淋洗效果

从图1、图2可知,最适质量浓度($50.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)皂苷对Cu、Pb的去除效果均低于 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA,因而从环境友好、低浓度EDTA强化去除效果的角度出发,分别选用 25.0 、 10.0 、 $5.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的皂苷溶液与不

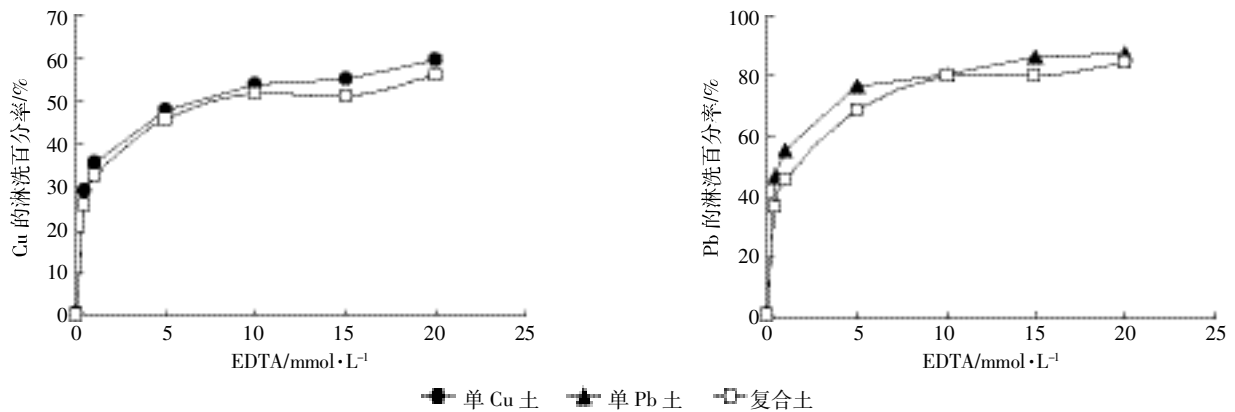


图1 EDTA浓度对污染壤土中Cu、Pb淋洗效果的影响

Figure 1 Effects of different concentrations of EDTA on Cu and Pb leaching in contaminated Lou soil

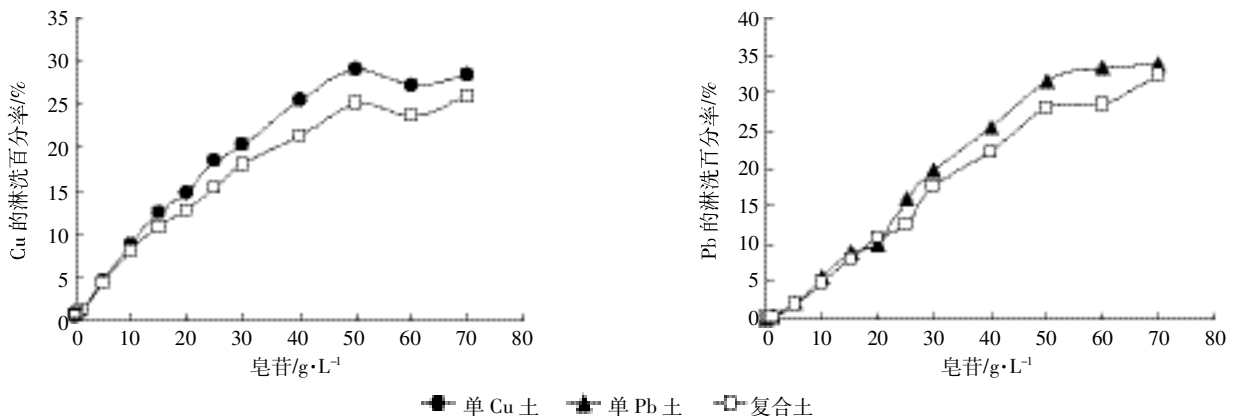


图2 皂苷浓度对污染壤土中Cu、Pb的淋洗效果的影响

Figure 2 Effects of different concentrations of saponin on Cu and Pb leaching in contaminated Lou soil

同浓度EDTA复合。各浓度配比的复合淋洗液对Cu、Pb淋洗效果如图3所示。各复合淋洗液对污染壤土中Cu、Pb的淋洗效果不同,以低浓度EDTA($<5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)与皂苷复合对Cu、Pb的强化淋洗效果明显,且随皂苷质量浓度增大,其强化程度显著提高,对Cu的强化去除效果略高于Pb;较高浓度EDTA($>5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)与不同质量浓度皂苷复合对污染壤土中Cu、Pb的淋洗百分率与单一EDTA淋洗百分率差异不大(降低或略增),如最高浓度EDTA与 $25.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 皂苷复合时Cu的淋洗效果与单一EDTA淋洗时几乎相同,仅Pb的淋洗效果稍有增加;同时可以看出,复合淋洗液对单一污染壤土中Cu、Pb的强化效果均高于复合污染壤土。

根据Wallace^[26]的复合效率贡献值也可分析复合淋洗液对污染壤土中Cu、Pb淋洗结果变化趋势。复合效率贡献值(E)定义为:

$$E = [W - \max(U, V)] / W \quad (1)$$

式中: W 为复合淋洗的淋洗百分率; U 为EDTA的淋洗百分率; V 为皂苷的淋洗百分率; E 为复合淋洗百分率的贡献值。

当 $E > 0$ 时,皂苷对EDTA淋洗重金属具有协同作用,且 E 值越大其协同作用越强,若 E 值很小则表明两种淋洗剂间为独立效应;当 $E < 0$ 时,皂苷对EDTA淋洗重金属表现为拮抗作用, E 绝对值越大,则拮抗作用越强。由公式(1)计算的EDTA与皂苷复合对污染壤土中Cu、Pb淋洗率的贡献值见表3。

表3表明,各复合组的 E 值特征差异明显,与图3中淋洗效果的变化趋势一致。不同质量浓度皂苷与 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA复合淋洗各污染壤土中Cu、Pb的 E 值最大,则协同作用最强;EDTA浓度大于 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随EDTA浓度递增, E 值逐步减小甚至出现负值,即皂苷对EDTA淋洗重金属表现为拮抗作用。如 $25.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 皂苷与各浓度EDTA复合淋洗Pb时 E 值均大于0,但随EDTA浓度增加协同作用减小; $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 皂苷与EDTA复合淋洗Cu、Pb时,随EDTA浓度递增 E 值也逐步减小至负值,即由协同作用变为拮抗作用。总体来看,低于 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的EDTA与不同质量浓度皂苷复合淋洗Cu、Pb时均表现为协同作用,且协同作用的强弱程度随皂苷质量浓度的增大而增强。

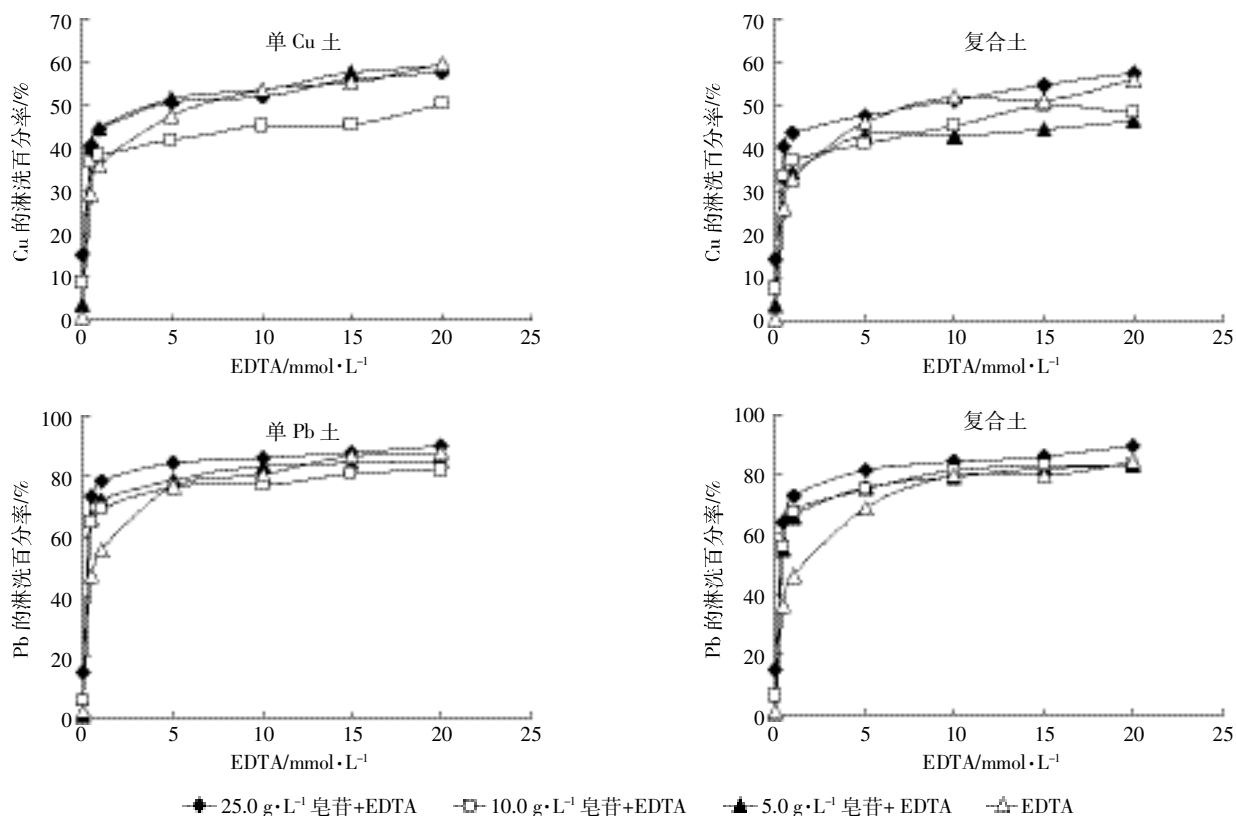


图3 不同复合淋洗液对污染壤土中Cu、Pb淋洗效果的影响

Figure 3 Effects of combined saponin and EDTA on Cu and Pb leaching in contaminated Lou soil

有关复合淋洗液对土壤中重金属的强化去除机理,平安等^[20]、许中坚等^[22]、尹雪等^[27]研究表明,复合淋洗时最适 pH 值所提供的最佳反应环境提高了重金属的去除率;且较低 pH 值使皂苷的 CMC 降低,更有利于皂苷胶束的形成从而提高重金属的去除率^[28]。本研究的偏酸性复合液(pH5.00)可形成更多的胶团包裹重金属离子,从而显著增强对重金属的去除作用;另外从土壤中重金属的存在形态来看,偏酸性土壤环境更有利于碳酸盐结合态重金属的解吸。

2.4 不同淋洗液对污染土柱中 Cu、Pb 的淋洗效果

根据复合振荡淋洗结果,浓度≤1.0 mmol·L⁻¹的 EDTA 与不同质量浓度皂苷复合淋洗 Cu、Pb 时均表现为协同作用,协同作用的强弱程度随皂苷质量浓度的增大而增强,因此柱淋洗选用 1.0 mmol·L⁻¹ EDTA

与 50.0 g·L⁻¹ 皂苷作为复合淋洗液进行土柱淋洗。淋洗效果如图 4、图 5 所示。

从图 4 可知,在淋洗初期,各淋洗液对 Cu、Pb 的淋洗量差异较大,淋洗量的大小表现为 1.0 mmol·L⁻¹ EDTA >复合淋洗液>50.0 g·L⁻¹ 皂苷。随着各淋洗液体积的增加,淋洗量逐步降低并趋于稳定,差异也逐步缩小。1.0 mmol·L⁻¹ EDTA 与 50.0 g·L⁻¹ 皂苷在淋洗初期对污染壤土中 Cu、Pb 淋洗量的差异与其不同的结构有关,六齿配体的 EDTA 具有强大的配位能力^[25],在淋洗初期即与 Cu、Pb 发生配位反应,将土壤颗粒表面吸附的 Cu、Pb 淋洗下来;而非离子型生物表面活性剂皂苷以单齿配体与重金属络合^[14],且处于静态环境中,所以对 Cu、Pb 的淋洗量较低且变化很小。

图 5 表明,各淋洗液对污染壤土中 Cu、Pb 的累

表 3 复合淋洗液淋洗 Cu、Pb 的贡献值
Table 3 Contribution values of Cu and Pb leaching by mixed leaching agent

皂苷浓度/g·L ⁻¹	金属	土样	EDTA 浓度/mmol·L ⁻¹					
			0.5	1.0	5.0	10.0	15.0	20.0
25.0	Cu	单 Cu 土	0.285 4	0.197 4	0.063 0	-0.033 4	0.017 1	-0.034 5
		复合土	0.355 7	0.242 6	0.036 2	-0.018 4	0.066 7	0.023 3
	Pb	单 Pb 土	0.361 5	0.295 0	0.096 4	0.062 0	0.013 8	0.027 0
		复合土	0.432 4	0.366 9	0.152 6	0.055 0	0.074 4	0.055 9
10.0	Cu	单 Cu 土	0.199 5	0.063 8	-0.138 4	-0.195 0	-0.209 8	-0.183 7
		复合土	0.227 4	0.120 7	-0.109 6	-0.148 2	-0.028 1	-0.158 5
	Pb	单 Pb 土	0.277 5	0.204 3	0.003 1	-0.048 4	-0.070 6	-0.063 0
		复合土	0.350 9	0.318 5	0.084 5	0.018 1	0.041 4	-0.012 3
5.0	Cu	单 Cu 土	0.274 4	0.203 5	0.076 5	-0.004 5	0.040 4	-0.005 4
		复合土	0.228 7	0.047 4	-0.064 8	-0.217 2	-0.153 0	-0.205 5
	Pb	单 Pb 土	0.292 5	0.235 1	0.030 1	0.028 1	-0.024 3	-0.030 9
		复合土	0.338 8	0.299 2	0.094 0	-0.007 1	0.024 8	-0.016 3

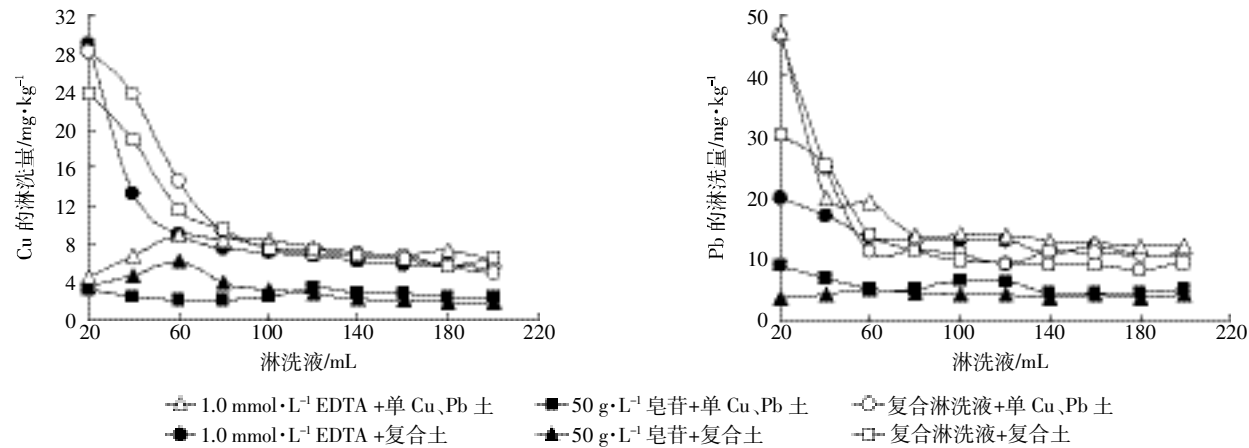


图 4 污染土柱中 Cu、Pb 的动态变化

Figure 4 Dynamic changes of leached Cu and Pb in contaminated Lou soil column

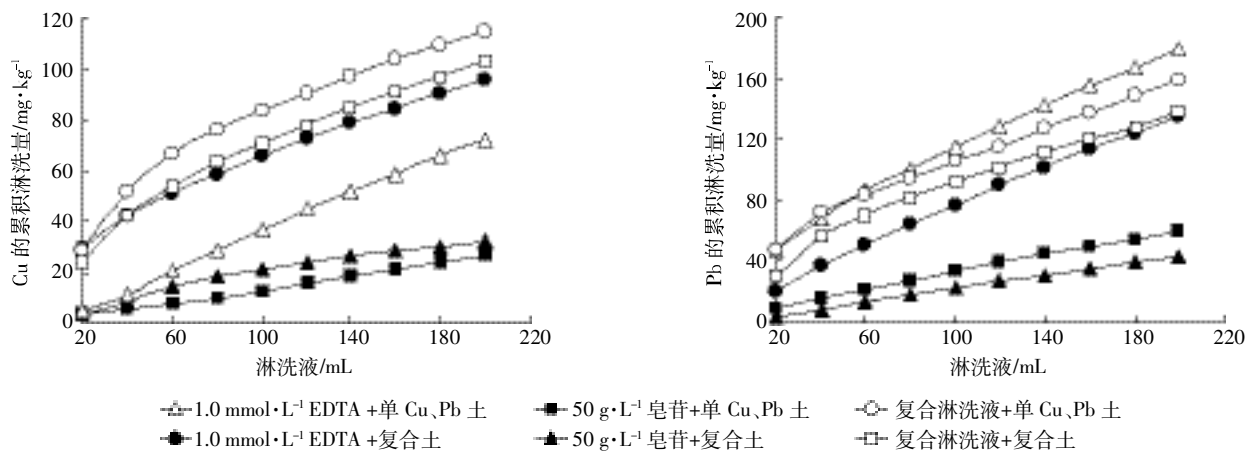


图5 污染土柱中 Cu、Pb 的累积淋洗量曲线

Figure 5 Curves of cumulative amounts of leached Cu and Pb in contaminated Lou soil column

积淋洗量均随淋洗液体积增加而逐步增大,在最大淋洗液体积时,Cu 的累积淋洗量顺序为复合淋洗液>1.0 mmol·L⁻¹ EDTA>50.0 g·L⁻¹ 皂苷,复合淋洗液对单 Cu 土和复合土中 Cu 的淋洗百分率分别为 23.59%和 21.57%;Pb 累积淋洗量的顺序为 1.0 mmol·L⁻¹ EDTA>复合淋洗液>50.0 g·L⁻¹ 皂苷,复合淋洗液对单 Pb 土和复合土中 Pb 的淋洗百分率分别为 27.59%和 24.57%。李光德等^[15]用皂苷土柱淋洗重金属的研究结果也说明了这一变化趋势。由于土柱内的静态环境不同于振荡淋洗时土壤颗粒与淋洗液的高能量接触^[27],且淋洗液间的粘度差异较大,在土壤孔隙迁移时阻力不同,同时淋洗时间短于振荡淋洗时,所以各淋洗液对污染壤土中 Cu、Pb 的累积淋洗量均低于振荡淋洗,但复合淋洗液对 Cu 的协同作用大于 Pb,与振荡淋洗结果基本一致。

2.5 淋洗前后重金属形态的变化

图 6 为土柱淋洗前后污染壤土中 Cu、Pb 不同形态含量的分布。淋洗前单 Cu 土和复合土中硫化物残渣态、有机结合态、碳酸盐结合态 Cu 分别占总量的 34.02%、28.50%、24.36%和 30.72%、31.55%、26.79%,残渣态为 11.26%;单 Pb 土和复合土中碳酸盐结合态、硫化物残渣态、残渣态 Pb 分别占总量的 53.37%、20.95%、15.36%和 52.06%、26.83%、12.38%,有机结合态为 8%左右。在各污染壤土中交换态和吸附态 Cu、Pb 均不及总量的 2%。由此说明污染壤土中 Cu 主要以有机结合态、碳酸盐结合态、硫化物残渣态的形式存在,Pb 主要以碳酸盐结合态、硫化物残渣态的形式存在,与傅成诚等^[29]对污染壤土中 Pb 的形态分析结论一致。

雷鸣^[30]等研究认为,螯合剂及生物表面活性剂的

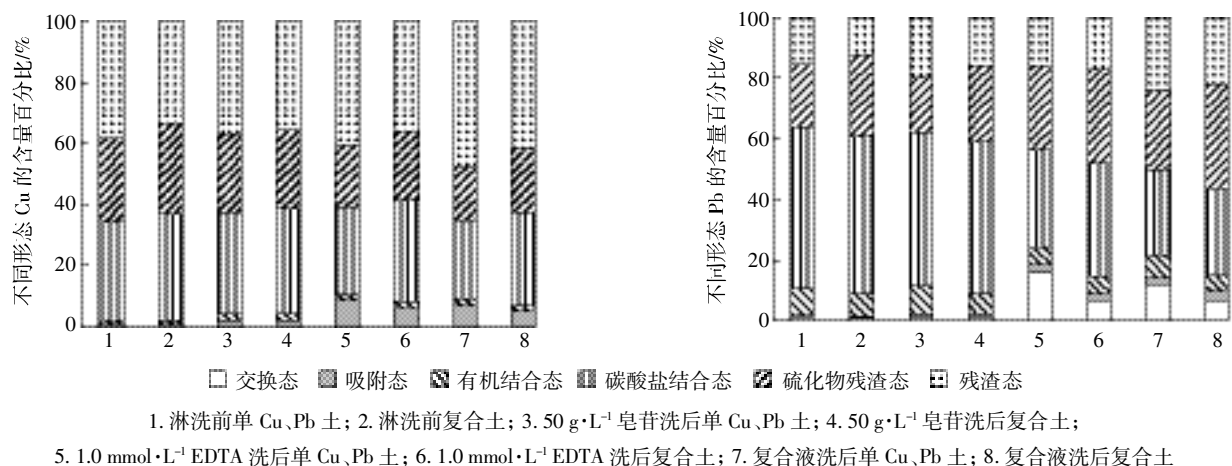


图6 淋洗前后 Cu、Pb 的形态变化

Figure 6 Changes of Cu and Pb fractions in contaminated Lou soil before and after leaching

添加会使重金属的不同形态发生变化而产生不同的生物效应,通过淋洗前后重金属的不同形态的变化可综合评价各淋洗液对重金属的淋洗效果。从图6可知,各淋洗液淋洗后的污染壤土中,不同形态重金属的含量增减有差异,但总量均有降低:

50.0 g·L⁻¹ 皂苷单一淋洗后,交换态和吸附态 Cu、Pb 含量略有增加,残渣态变化很小。碳酸盐结合态、硫化物残渣态、有机结合态 Cu 在单 Cu 土和复合土中无明显差异,分别降低了 23.00%、19.10%、10.66%;单 Pb 土中硫化物残渣态、碳酸盐结合态和有机结合态分别降低了 30.69%、24.11%和 14.35%,复合土中三种形态 Pb 的降幅稍低于单 Pb 土。

1.0 mmol·L⁻¹ EDTA 单一淋洗后,吸附态 Cu、Pb 分别增加了约 8 倍和 15 倍,交换态 Cu、Pb 略有增加。在单 Cu 土和复合土中,碳酸盐结合态 Cu 分别降低了 41.32%和 36.56%,有机结合态、硫化物残渣态 Cu 分别降低了 28.16%和 10.33%。在单 Pb 土和复合土中碳酸盐结合态 Pb 分别降低了 60.63%和 35.29%,有机结合态 Pb 分别降低了 54.03%和 33.37%,硫化物残渣态 Pb 分别降低了 12.24%和 33.12%。残渣态 Cu、Pb 在复合土中略有增加。

复合淋洗液作用后,在单 Cu 土和复合土中,交换态 Cu 增加了约 5 倍,吸附态 Cu 变化很小,残渣态 Cu 含量稍有下降,碳酸盐结合态、有机结合态、硫化物残渣态 Cu 分别降低了 58%、45%和 16%,对总淋洗率的贡献值大约分别为 53.82%、41%和 18.38%,其中碳酸盐结合态 Cu 对总去除率的贡献值最大。在单 Pb 土和复合土中,交换态 Pb 分别增加了约 3 倍和 7 倍,吸附态 Pb 变化与 Cu 相似,碳酸盐结合态、有机结合态、硫化物残渣态、残渣态 Pb 分别降低了 78.02%、65.02%、49.83%、34.51%,碳酸盐结合态、硫化物残渣态、有机结合态 Pb 对总去除率的贡献值分别为 70.93%、17.61%和 10%,与 Cu 相似,其中碳酸盐结合态 Pb 对总去除率的贡献值最大。

在土壤重金属的形态分类中,交换态、吸附态、碳酸盐结合态易被植物吸收利用,为生物有效态,其环境风险较大;有机结合态、硫化物残渣态相对稳定,环境风险亦相对较低,残渣态重金属的稳定程度更大^[30]。从土柱淋洗结果来看,50.0 g·L⁻¹ 皂苷、1.0 mmol·L⁻¹ EDTA 及其复合淋洗液可有效去除污染壤土中碳酸盐结合态、有机结合态、硫化物残渣态的 Cu、Pb,而对残渣态 Cu、Pb 去除效果较差,说明各淋洗液能有效降低污染壤土中重金属的环境风险,可

用于污染壤土的原位及异位淋洗修复。同时可以看出,淋洗后污染壤土中含量最低的交换态、吸附态 Cu、Pb 均有不同幅度的增加,说明各淋洗液的添加促进了重金属离子的活化,破坏了其原有形态之间的平衡^[16-17,19]。

在利用超累积植物修复重金属污染土壤时,增加生物有效态重金属含量、提高植物对重金属的富集系数是影响植物修复的关键环节。杨芳^[19]研究表明:添加最适浓度皂苷时,污染土壤中重金属 Pb、Cd 和 Zn 的生物有效态含量、所种植的黑麦草根部分透性以及黑麦草体内 SOD、POD 和 CAT 酶的活性均增加,说明皂苷可明显提高黑麦草对污染土壤中重金属的转移能力和富集系数。从本研究土柱淋洗后的重金属形态分布结果综合来看,EDTA、皂苷及复合淋洗液均可显著活化污染壤土中的重金属离子,不仅可用于重金属污染壤土的原位及异位淋洗修复,也有望与植物修复技术联用,以提高超累积植物对重金属的富集效率。

3 结论

(1) EDTA 浓度为 0.5、1.0 mmol·L⁻¹ 时与不同浓度皂苷复合淋洗 Cu、Pb 时表现为协同作用,协同作用的强弱随皂苷浓度增加而增大,对 Pb 的协同作用尤为明显;较高浓度(>5.0 mmol·L⁻¹) EDTA 与各浓度皂苷复合对去除 Cu、Pb 表现为不同强度的拮抗作用。

(2) 1.0 mmol·L⁻¹ EDTA、50.0 g·L⁻¹ 皂苷及其复合淋洗液对土柱中 Cu、Pb 的累积淋洗量均随淋洗液体积的增大而逐渐增加。Cu 的累积淋洗量顺序为复合淋洗液>1.0 mmol·L⁻¹ EDTA>50.0 g·L⁻¹ 皂苷,Pb 的累积淋洗量顺序为 1.0 mmol·L⁻¹ EDTA>复合淋洗液>50.0 g·L⁻¹ 皂苷。

(3) 复合淋洗液对土柱中 Cu 的淋洗去除均表现为协同作用,在单 Cu 土及复合土中 Cu 的淋洗百分率分别为 23.59%和 21.57%;而对 Pb 的协同作用不明显,对单 Pb 土、复合土中 Pb 的淋洗百分率分别为 27.59%和 24.91%。

(4) 淋洗前后重金属形态变化表明,1.0 mmol·L⁻¹ EDTA、50.0 g·L⁻¹ 皂苷及两者的复合淋洗液均能有效去除碳酸盐结合态、有机结合态和硫化物残渣态重金属,可用于污染壤土的原位及异位修复;同时各淋洗液可显著活化污染壤土中的重金属,有望联合用于重金属污染壤土的植物修复。

参考文献:

- [1] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 1-31.
- [2] Domen L T, Chun L L, Xiang D L. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153(1): 3-13.
- [3] Torres L G, Lopez R B, Beltran M. Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2012(37-39): 30-36.
- [4] 王海娟, 宁平, 曾向东, 等. 淋洗剂对土壤铅淋洗效率及养分损失的研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(5): 100-104.
WANG Hai-juan, NING Ping, ZENG Xiang-dong, et al. Lead extraction and nutrient runoff during leaching by chemical leaching agent on lead polluted soils [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, 32(5): 100-104.
- [5] 杨冰凡, 胡鹏杰, 李柱, 等. 重金属高污染农田土壤 EDTA 淋洗条件初探 [J]. 土壤, 2013, 45(5): 928-932.
YANG Bing-fan, HU Peng-jie, LI Zhu, et al. Research on the wash condition using EDTA for a heavy metal severely contaminated agricultural soil [J]. *Soils*, 2013, 45(5): 928-932.
- [6] 董汉英, 仇荣亮, 赵芝灏, 等. EDTA 淋洗修复 Cu 污染土壤的去除效率与适宜淋洗剂用量的选取 [J]. 中山大学学报, 2010, 47(9): 135-139.
DONG Han-ying, QIU Rong-liang, ZHAO Zhi-hao, et al. Washing of Cu contaminated soil using EDTA removal efficiency and the optimization of EDTA dosage [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2010, 47(9): 135-139.
- [7] Ramamurthy A S, Vo D, Li X J, et al. Surfactant-enhanced removal of Cu and Zn from a contaminated sandy soil [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2008, 190: 197-207.
- [8] 董汉英, 仇荣亮, 赵芝灏, 等. 工业废弃地多金属污染土壤组合淋洗修复技术研究 [J]. 土壤学报, 2010, 47(9): 1126-1133.
DONG Han-ying, QIU Rong-liang, ZHAO Zhi-hao, et al. Sequential elution technique for remediation of multi-metal contaminated brown-field soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(9): 1126-1133.
- [9] 刘霞, 王建涛, 张萌, 等. 螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染壤土的淋洗修复 [J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1590-1597.
LIU Xia, WANG Jian-Tao, ZHANG Meng, et al. Remediation of Cu-Pb-contaminated Loess soil by leaching with chelating agent and bio-surfactant [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1590-1597.
- [10] 石福贵, 郝秀珍, 周东美, 等. 鼠李糖脂与 EDDS 强化黑麦草修复重金属复合污染土壤 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(9): 1818-1823.
SHI Fu-gui, HAO Xiu-zhen, ZHOU Dong-mei, et al. Remediation of the combined polluted soil by growing ryegrass enhanced by EDDS/rhamnolipid [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9): 1818-1823.
- [11] 蒋煜峰, 展惠英, 袁建梅, 等. 表面活性剂强化 EDTA 络合洗脱污灌土壤中重金属的试验研究 [J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 119-123.
JIANG Yu-feng, ZHAN Hui-ying, YUAN Jian-mei, et al. Washing efficiency of heavy metals in soils with EDTA enhanced by surfactants [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1): 119-123.
- [12] 雷国建, 陈志良, 刘千钧, 等. 生物表面活性剂及其在重金属污染土壤淋洗中的应用 [J]. 土壤通报, 2013, 44(6): 1508-1511.
LEI Guo-jian, CHEN Zhi-liang, LIU Qian-jun, et al. Biosurfactants and their applications in soil flushing of heavy metal pollution [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(6): 1508-1511.
- [13] 蒋煜峰, 展惠英, 张德懿, 等. 皂角苷络合洗脱污灌土壤中重金属的研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1315-1319.
JIANG Yu-feng, ZHAN Hui-ying, ZHANG De-yi, et al. Study on desorption of heavy metal in sewage-irrigated soil by complexing with saponin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(8): 1315-1319.
- [14] Yuan X Z, Meng Y T, Zeng G M, et al. Evaluation of tea-derived bio-surfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, 2008, 317(1-3): 256-261.
- [15] 李光德, 张中文, 敬佩, 等. 茶皂素对潮土重金属污染的淋洗修复作用 [J]. 农业工程学报, 2009, 25(10): 231-235.
LI Guang-de, ZHANG Zhong-wen, JING Pei, et al. Leaching remediation of heavy metal contaminated fluvio-aquatic soil with tea-saponin [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(10): 231-235.
- [16] 卢宁川, 郁建桥, 杨芳, 等. 皂角苷对土壤中重金属的解吸过程及机制 [J]. 安徽农学通报, 2010, 16(9): 36-39.
LU Ning-chuan, YU Jian-qiao, YANG Fang, et al. Study on the process and mechanism of heavy metals desorption from contaminated soil by saponin [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2010, 16(9): 36-39.
- [17] 朱清清, 邵朝英, 张涿, 等. 生物表面活性剂皂角苷增效去除土壤中重金属的研究 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(12): 2491-2498.
ZHU Qing-qing, SHAO Chao-ying, ZHANG Zhuo, et al. Saponin bio-surfactant-enhanced flushing for the removal of heavy metals from soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(12): 2491-2498.
- [18] Maity J P, Huang Y M, Fan C W, et al. Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and a soil washing process from contaminated industrial soils using soapberry-derived saponin: A comparative effectiveness assessment [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(10): 1286-1293.
- [19] 杨芳. 皂角苷强化黑麦草修复重金属污染土壤的效果及机制 [D]. 南京: 东南大学, 2010: 11-34.
YANG Fang. Saponin strengthening remediation effect and mechanism of ryegrass on heavy metal contaminated soil [D]. Nanjing: Southeast University, 2010: 11-34.
- [20] 平安, 魏忠义, 李培军, 等. 有机酸与表面活性剂联合作用对土壤重金属的浸提效果研究 [J]. 生态环境学报, 2011, 20(6-7): 1152-1157.
PING An, WEI Zhong-yi, LI Pei-jun, et al. Study on the extractive effect of soil heavy metals with organic acids and surfactants [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(6-7): 1152-1157.
- [21] 周楠楠. EDTA 强化皂素对土壤中 Cu、Zn、Cd 淋洗修复的影响研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2011: 19-36.

- ZHOU Nan-nan. The improved leaching of Cu, Zn, Cd contaminated soil by synergistic effect of tea saponin and EDTA[D]. Taian:Shandong Agricultural University, 2011:19-36.
- [22] 许中坚, 许丹丹, 郭素华, 等. 柠檬酸与皂素对重金属污染土壤的联合淋洗作用[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8):1519-1525.
- XU Zhong-jian, XU Dan-dan, GUO Su-hua, et al. Combined leaching of heavy metals in soil by citric acid and saponin[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2014, 33(8):1519-1525.
- [23] 雷凌明, 俞大松, 陈玉鹏, 等. 陕西泾惠渠灌区土壤重金属空间分布特征及来源[J]. 农业工程学报, 2014, 30(6):88-96.
- LEI Ling-ming, YU Da-song, CHEN Yu-peng, et al. Spatial distribution and sources of heavy metals in soils of Jinghui irrigated area of Shaanxi, China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(6):88-96.
- [24] 孙西宁, 张增强, 张永涛, 等. 污泥堆肥过程中重金属的形态变化研究:Sposito 浸提法[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(6):2339-2344.
- SUN Xi-ning, ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yong-tao, et al. Changes of heavy forms in sludge during the composting process:Sposito method [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6):2339-2344.
- [25] 胡世斌, 黄蕾蕾. 无机及分析化学[M]. 第2版. 北京:高等教育出版社, 2005.
- HU Shi-bin, HUANG Qiang-lei. Inorganic and analytical chemistry [M]. 2nd Edition. Beijing:Higher Education Press, 2005.
- [26] Wallace A. Additive, protective and synergistic effects on plants with excess elements[J]. *Soil Science*, 1982, 139(5):319-323.
- [27] 尹雪, 陈家军, 蔡文敏. EDTA与柠檬酸复合洗涤修复多重金属污染土壤效果研究[J]. 环境科学, 2014, 35(8):3096-3101.
- YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min. Evaluation of compounding EDTA and citric acid on remediation of heavy metals contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8):3096-3101.
- [28] Mitral S, Dungan S R. Micellar properties of quillaja saponin. 1: Effects of temperature, salt and pH on solution properties [J]. *Agriculture Food Chemistry*, 1997, 45:1587-1595.
- [29] 傅成诚, 周亮, 梅凡民. 壤土中外源重金属 Pb, Zn, Cd 形态分布随时间变化的规律[J]. 土壤与作物, 2012, 1(4):199-205.
- FU Cheng-cheng, ZHOU Liang, MEI Fan-min. Changes of form for exogenous heavy metals Pb, Zn and Cd in Lou soil[J]. *Soil and Crop*, 2012, 1(4):199-205.
- [30] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16(5):1551-1556.
- LEI Ming, LIAO Bo-han, QIN Pu-feng. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation [J]. *Journal of Ecology and Environment*, 2007, 16(5):1551-1556.