

混合淋洗剂对污染土壤中重金属的去除及植物生长的影响

郭晓方, 韩玮, 赵国慧, 张桂香, 何秋生

引用本文:

郭晓方, 韩玮, 赵国慧, 等. 混合淋洗剂对污染土壤中重金属的去除及植物生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1486-1493.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0116>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

大宝山污灌区土壤-蔬菜系统重金属污染现状及其风险评价

曹春, 张松, 张鹏, 刘雨晨, 陈勋文, 王俊坚

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1521-1531 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0001>

4种植物水浸提液对铅镉污染土壤的淋洗效果

徐小逊, 腾艺, 杨燕, 王贵胤, 张世熔

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1954-1962 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0424>

不同碳材料增强有机酸对土壤重金属的去除及对土壤化学性质的影响

马小杰, 张世熔, 王怡君, 王贵胤, 徐小逊, 李婷

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1518-1525 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0347>

鸡粪生物炭对土壤铜和锌形态及植物吸收的影响

张艺腾, 范禹博, 徐笑天, 张秀芳, 李明堂

农业环境科学学报. 2018, 37(11): 2514-2521 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0390>

鼠李糖脂淋洗修复重金属污染土壤的工艺条件优化研究

李尤, 廖晓勇, 阎秀兰, 龚雪刚

农业环境科学学报. 2015(7): 1287-1292 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.07.009>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郭晓方, 韩 玮, 赵国慧, 等. 混合淋洗剂对污染土壤中重金属的去除及植物生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1486–1493.

GUO Xiao-fang, HAN Wei, ZHAO Guo-hui, et al. Effects of mixed chelators on the removal of heavy metals from contaminated soil and on the growth of plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(7): : 1486–1493.



开放科学 OSID

混合淋洗剂对污染土壤中重金属的去除及植物生长的影响

郭晓方, 韩 玮, 赵国慧, 张桂香, 何秋生

(太原科技大学环境与安全学院, 太原 030024)

摘 要:以重金属污染水稻田土壤为研究对象,采用盆栽试验,研究EDTA和混合试剂(EDTA、GLDA、柠檬酸)7次淋洗后土壤理化性质、重金属含量、赋存形态等的变化,并在淋洗后的土壤中种植三季作物。通过分析各季作物生物量以及地上部和地下部重金属含量,评价其农作价值,以期达到多种重金属污染农田土壤的修复及安全农作目的。结果表明:与EDTA处理相比,混合试剂(MC)对土壤中Cd、Pb、Cu和Zn也有较好的去除率,分别为44.30%、28.78%、26.44%和11.49%,且第二次淋洗土壤中重金属去除率最高;此后重金属的去除率随着淋洗次数的增加持续降低。淋洗处理降低了小白菜生物量,提高了小白菜地上部和地下部重金属含量。与对照相比,淋洗处理玉米的生物量差异不显著,然而玉米地上部Cd、Pb和Zn含量显著降低,所有处理两季玉米地上部重金属含量均低于国家饲料卫生标准。研究表明,与EDTA处理相比,MC处理土壤重金属乙酸铵提取态含量较低,对植物生长影响较小,是一种修复多种重金属污染土壤的较为温和的淋洗剂。

关键词:土壤淋洗;重金属污染土壤;混合试剂;玉米;小白菜

中图分类号:X53;X173 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)07-1486-08 doi:10.11654/jaes.2020-0116

Effects of mixed chelators on the removal of heavy metals from contaminated soil and on the growth of plants

GUO Xiao-fang, HAN Wei, ZHAO Guo-hui, ZHANG Gui-xiang, HE Qiu-sheng

(School of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Soil washing is an effective technology for the remediation of multi-metal-contaminated soil. This study investigated the changes in physicochemical properties, the concentration and fractions of heavy metals in the paddy field contaminated soil after using EDTA or mixed chelator (EDTA, GLDA, citric acid) washing. Subsequently, three types of crops were planted in the washed soil. The agricultural value of washed soil were evaluated by measuring the plant biomass and metal concentrations in the root and shoot of plants. The results indicated that the removal rates of Cd, Pb, Cu and Zn in soil by mixed chelator (MC) washing were 44.30%, 28.78%, 26.44% and 11.49%, respectively. The highest removal rate of heavy metals was obtained at the time of second washing. Thereafter, the removal rate decreased with the increase in washing times. Biomass of Chinese cabbage decreased in the washed soil, and the heavy metal concentrations in the Chinese cabbage increased in the washed soil. This suggested that the risk of heavy metals in the washed soil was high in vegetables such as Chinese cabbage. In comparison with the control, biomass of maize did not decrease, however, the concentration of Cd, Pb, and Zn in maize were significantly decreased in the washed soil. Moreover, shoots of the maize were safe for use in feed production. The available heavy metal contents in the MC-washed soil were lower than those in the EDTA-washed soil and had a low impact on the growth of the plant. Therefore, the MC is a useful and environmentally friendly chelator to remediate multi-metal-contaminated soil.

Keywords: soil washing; multi-heavy metal contaminated soil; mixed chelators; maize; Chinese cabbage

收稿日期:2020-02-02 录用日期:2020-03-20

作者简介:郭晓方(1984—),男,博士,副教授,主要从事污染土壤修复与治理。E-mail:guoxiaofang@tyust.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41401584)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41401584)

随着采矿、冶炼活动、废水灌溉、化肥施用和污水污泥的应用,土壤重金属污染问题日趋严重,且重金属在土壤中滞留时间长、易积累,不能被微生物降解^[1],对生态系统和粮食安全构成了潜在风险^[2-3]。

目前修复重金属污染土壤的技术有固化/稳定化^[4-5]、淋洗修复、植物修复^[6]、电化学修复^[7]等。其中,化学螯合剂淋洗土壤是一种操作时间短、效率高能彻底去除重金属的实用方法。乙二胺四乙酸(EDTA)对多种重金属有较强的螯合能力,可以作为多种重金属污染土壤的淋洗剂。然而,EDTA是一种生物稳定的螯合剂,未经驯化的微生物很难将其降解,因此,EDTA淋洗土壤后会在土壤铁氧化物等矿物表面吸附,在土壤中会残留金属-EDTA络合物^[8-9]。此外,在淋洗过程中土壤性质、结构、养分和金属含量、形态等也会发生变化^[10-12]。Zupanc等^[13]研究表明,相较于原始土壤,EDTA淋洗后的土壤砂土含量降低,但增加了黏土含量、pH、碱饱和度,减少了除Na⁺以外的阳离子和可交换态钾的含量。同时,淋洗剂还会进一步影响植物的种植和农业生产。Jelusic等^[14-15]研究表明,淋洗后金属-EDTA络合物对植物有毒性作用,微量金属元素不足以及土壤理化性质的改变等导致淋洗后种植植物产量有所下降。

因此,减少土壤淋洗对土壤的破坏越来越重要。现在常用可生物降解的螯合剂来代替EDTA,如谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)、柠檬酸等都对重金属有较强的络合能力^[16-17]。同时,已有学者开始对复合淋洗剂

进行研究。Guo等^[18-19]研究表明,在多种重金属污染土壤中,混合淋洗剂(EDTA、GLDA、柠檬酸)比相同剂量单一EDTA淋洗剂能够去除更多的重金属,并且混合淋洗剂对土壤酶活性及理化性质等影响较小。然而,关于混合淋洗剂对多次淋洗土壤及淋洗后土壤农用的相关研究还很有限。

故本文选取重金属污染土壤作为供试土壤,研究了EDTA和混合淋洗剂MC(EDTA、GLDA、柠檬酸)多次淋洗后对土壤理化性质、重金属含量及其形态分布的影响,研究了淋洗对小白菜和玉米产量、重金属积累以及种植植物对土壤中有有效态重金属的影响,并对混合试剂淋洗重金属污染土壤的生态效应和淋洗后土壤的农用价值进行了评价。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤取自广东省韶关市(24°31'N,113°43'E)重金属污染水稻田的表层土。受大宝山矿区(褐铁矿体、铜-硫-铅锌矿体等)的影响,导致了该地土壤重金属污染。土壤样品采集后,去除根茎及其他碎屑,过5 mm筛,用于淋洗实验;取部分土样过20目和100目尼龙筛用于土壤样品分析,供试土壤基本性质见表1。

供试淋洗剂选用0.1 mol·L⁻¹的乙二胺四乙酸二钠(Na₂-EDTA,以下简称EDTA)溶液和混合溶液(以下简称MC),MC由谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)、EDTA和柠檬酸以摩尔比1:1:3的比例混合而成^[18-19],

表1 供试土壤重金属含量及基本理化性质

Table 1 The basic physiochemical properties and heavy metal contents of materials

参数 Parameter	原土壤 Original soil	对照土壤 Control soil	MC淋洗后土壤 MC-washed	EDTA淋洗后土壤 EDTA-washed
pH	4.18±0.03b	4.43±0.11b	4.32±0.26b	5.04±0.15a
有机质 OM/g·kg ⁻¹	26.0±1.2a	27.3±1.9a	27.3±0.6a	26.6±1.0a
总氮 TN/g·kg ⁻¹	2.80±0.32b	3.55±0.35a	3.69±0.45a	3.24±0.18ab
总磷 TP/g·kg ⁻¹	0.81±0.04a	0.81±0.03a	0.82±0.01a	0.80±0.02a
总钾 TK/g·kg ⁻¹	24.2±1.4a	24.0±0.3a	22.3±2.5a	22.8±0.3a
碱解氮 AN/mg·kg ⁻¹	124.3±7.3d	184.3±6.6c	227.5±4.6a	209.4±2.0b
速效磷 AP/mg·kg ⁻¹	18.8±0.9b	15.1±0.6d	17.3±0.4c	21.0±0.8a
速效钾 AK/mg·kg ⁻¹	64.8±3.2a	53.1±9.0a	48.0±3.9b	48.2±4.5b
土壤阳离子交换量 CEC/cmole·kg ⁻¹	5.48±0.13b	4.47±0.19c	5.58±0.53b	6.63±0.54a
Cd/mg·kg ⁻¹	1.00±0.02a	0.59±0.06b	0.29±0.03c	0.28±0.05c
Pb/mg·kg ⁻¹	717.20±9.32a	753.00±16.47a	528.79±45.18b	408.79±35.45c
Cu/mg·kg ⁻¹	385.25±4.35a	371.19±2.75b	285.10±5.00c	244.25±3.23d
Zn/mg·kg ⁻¹	484.41±5.79a	480.10±4.54a	412.50±27.00b	402.25±9.00b

注:表中数据为平均值±标准差(n=3),同行数据具有相同字母表示无显著差异(Duncan法,P<0.05)。下同。

Note: The values in the table are Mean ± Standard deviation (n=3), according to Duncan's multiple rang test (P<0.05), the means in the same line followed by the same letter were not significantly different. The same below.

两种淋洗剂 pH 采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 HNO₃ 调至 3.50, 采用去离子水作为对照。Na₂-EDTA、柠檬酸(分析纯)均购自国药控股化学试剂有限公司。GLDA 购自阿克苏诺贝尔化工有限公司, 相对分子质量 351.1, 固含量>47%, 密度 1.400 g·cm⁻³。

供试植物选用绿帮小白菜和玉米云石 5 号, 玉米品种属于重金属低累积品种^[20]。

1.2 实验方法

1.2.1 土壤淋洗实验

采用盆栽实验, 将尼龙网(200 目)和石英砂铺垫于实验花盆(高 12.5 cm, 直径 9.5 cm)底部, 取过 5 mm 筛的风干土样 1.1 kg 装盆。加水饱和一周后, 在实验花盆上方放置淋洗装置, 以 1 mL·min⁻¹ 的流速滴加 550 mL 淋洗剂为单元进行淋洗, 并在实验花盆下方放置淋出液收集装置。

淋洗实验共淋洗 7 次(表 2), 其中第 1、2、5 次淋洗时 EDTA 处理和 MC 处理分别采用 0.55 L 0.1 mol·L⁻¹ 的 EDTA 和 MC 溶液进行淋洗, 对照处理采用 0.55 L 蒸馏水进行淋洗。第 3、4、6、7 次淋洗时所有处理均采用 0.55 L 蒸馏水进行淋洗。每次淋洗都收集各处理的淋洗液, 淋洗后采集土壤样品。

表 2 淋洗实验设计

Table 2 Washing times design

处理 Treatments	土壤淋洗次数 Soil washing times						
	1	2	3	4	5	6	7
CK 处理	蒸馏水	蒸馏水	蒸馏水	蒸馏水	蒸馏水	蒸馏水	蒸馏水
MC 处理	MC	MC	蒸馏水	蒸馏水	MC	蒸馏水	蒸馏水
EDTA 处理	EDTA	EDTA	蒸馏水	蒸馏水	EDTA	蒸馏水	蒸馏水

1.2.2 植物盆栽实验

将改良剂 CaCO₃ 和鸡粪按照添加量为 0.2% 和 2% 与淋洗后的土样均匀混合。实验共种植植物三季: 第一季种植小白菜, 撒入 10 颗小白菜种子, 保持固定的田间持水量, 并观察生长情况。两周后间苗, 留下 3 颗小白菜幼苗, 并继续生长 7 周, 收获各盆内小白菜; 第二季种植玉米, 每个实验花盆里撒入 5 颗玉米种子, 两周后间苗, 留下 3 颗玉米幼苗, 并继续生长 1 个月, 收获各盆内玉米; 第三季种植玉米, 同第二季。

1.2.3 土壤与植物样品的采集

实验结束后收获一季小白菜和两季玉米, 分别测定小白菜与两季玉米干质量、鲜质量, 而后将其用蒸馏水洗净, 置于 105 °C 烘箱中杀青 30 min, 降温至 65 °C 继续烘干至恒质量。植物样粉碎后用于测定 Cd、Pb、Cu、Zn 4 种重金属含量。同时每次种植后采

集土样, 风干后分别过 20 目尼龙筛, 用于测定土壤有效态重金属含量。

1.3 样品分析

土壤 pH 以电位测定法测定, 水土比 2.5:1; 土壤有机质(OM)采用重铬酸钾容量法-外加热法测定; 土壤阳离子交换量(CEC)采用醋酸铵浸提-火焰原子吸收法测定; 土壤总氮(TN)采用半微量开氏法测定; 土壤总磷(TP)采用 NaOH 熔融-钼锑抗比色法测定; 土壤总钾(TK)采用 NaOH 熔融-火焰光度法测定; 土壤碱解氮(AN)采用碱解扩散法测定; 土壤速效磷(AP)采用 0.5 mol·L⁻¹ HCl-0.025 mol·L⁻¹ (1/2 H₂SO₄) 法测定; 土壤速效钾(AK)采用醋酸铵提取法测定^[21]。土壤中重金属的全量采用 HF-HClO₄-HNO₃-HCl 消解法测定, 土壤样品的重金属分析过程中加入国家标准土壤样品(GSS-4)进行质量控制, 4 种重金属测定的准确度均在允许范围内; 采用 Tessier 五步连续提取法对土壤中各重金属赋存形态进行分析测定; 土壤中重金属有效态含量采用 1 mol·L⁻¹ 乙酸铵(NH₄Ac)以固液比为 1:8 浸提, 提取液中重金属含量均采用火焰原子吸收分光光度计(AAS, Hitachi Z-2300, 日本)进行测定, Cd、Pb、Cu、Zn 各元素的检出限分别为 0.005、0.02、0.005、0.006 mg·L⁻¹。

植物样品中重金属含量的分析测定采用微波消解-火焰原子吸收法进行。称取植物样品 0.5 g(0.1 g 植物地下部分)至消解罐中, 加入 5 mL HNO₃ 浸泡过夜, 再加入 2 mL H₂O₂ 后放入微波消解仪中进行消解, 消解完成后, 用火焰原子吸收分光光度计(Z2300)测定, 植物样品的重金属分析过程中加入国家标准植物样品(GSV-1)进行质量控制, 4 种重金属的准确度均在允许范围内。

1.4 统计与分析

实验数据主要使用 WPS Excel 软件进行整理计算分析, 使用 SPSS 22.0 进行单因素方差分析(Duncan 检验确定各处理间的统计学差异)和统计学分析, 使用 Origin 2018 作图。

2 结果与讨论

2.1 混合淋洗剂多次淋洗对土壤中重金属的去除

不同的淋洗次数对土壤中重金属的去除效果略有差异, EDTA 和混合试剂 MC 对土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除效率如图 1 所示。与对照相比, 7 次淋洗后 EDTA 和 MC 均表现出对 Cd、Pb、Cu 和 Zn 4 种重金属较高的去除率, EDTA 的总去除率分别为 51.93%、

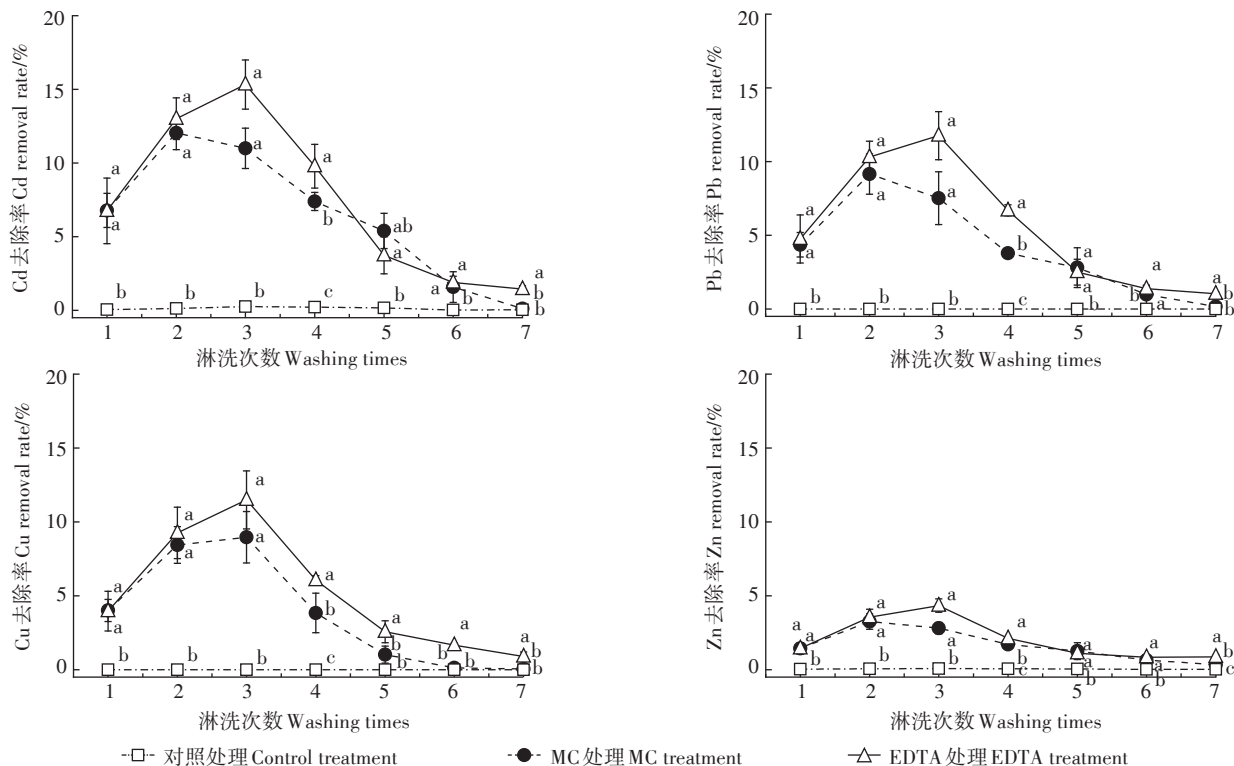
38.41%、35.90%和14.27%,MC的总去除率分别为44.30%、28.78%、26.44%和11.49%。第1次淋洗对重金属的去除率低于第2次淋洗,可能是因为土壤处于饱和状态,滴入淋洗剂后,饱和水分随着淋洗剂的下渗进入淋出液中,而部分淋洗剂保持在土壤中,致使第1次土壤淋出液中重金属含量较低。第2次淋洗去除效果较高,归因于淋洗剂对土壤中重金属的活化作用及重金属络合物的生成。第3次采用蒸馏水淋洗对土壤中的重金属仍保持较高的去除率,这主要与残留在土壤中的淋洗剂对重金属起到活化作用有关。而后随着淋洗次数的增加,重金属的去除效率持续降低。第5次采用EDTA和MC淋洗,重金属的去除率也显著降低,说明土壤中可被淋洗去除的重金属基本去除完毕。

不同的淋洗剂对土壤中不同重金属的去除效果略有差异,EDTA在7次淋洗中对土壤重金属的去除效率均略高于MC。这是EDTA对稳定态重金属的活化能力较高所致,由于EDTA在土壤中难以被降解,可以稳定存在,而混合试剂MC中GLDA和柠檬酸均可被生物降解,所以其活化能力会有所降低。另外,EDTA与MC对土壤中Cd的去除率略高于Pb、Cu和

Zn。Shaheen等^[22]研究显示,Cd具有较强的活性,与Pb、Cu、Zn等重金属相比,其在土壤中最弱的吸附物。此外,pH也会影响Cd的去除率,土壤pH较低可以促进Cd的去除^[23]。同时土壤中的Pb、Cu和Zn主要以残渣态形式存在(图2),去除难度较大。

2.2 土壤淋洗后土壤理化性质和重金属形态的变化

土壤淋洗会破坏土壤结构,改变土壤性质,从而会影响其农业利用。表1汇总了淋洗前后土壤的理化性质。EDTA和MC淋洗后土壤pH略有升高,这与淋洗剂的残留有关。化学淋洗对土壤中有有机质、总磷和总钾含量影响不大。EDTA和MC淋洗后土壤中速效钾含量均显著减少了26%,这是由于在淋洗剂去除土壤中重金属的同时,会有部分淋洗剂与 K^+ 结合而将其去除。EDTA和MC处理土壤中总氮和有效氮含量均升高,其中有效氮含量分别升高了68%和83%,这是由于EDTA和GLDA中含有氮元素,其在土壤残留会增加氮含量^[24]。MC淋洗增加了土壤速效磷的含量,淋洗剂的残留使矿物中的磷溶解并转化为速效态^[9]。淋洗过程会降低土壤中可交换态金属(如Ca、Mg、K)的含量,但是EDTA以钠盐形式加入,会带入土壤 Na^+ ,因此土壤CEC并没有显著降低。综上,淋



误差棒上具有相同字母表示无显著差异(Duncan法, $P < 0.05$)。下同

Same letters above the bar indicated that the results were not significantly different according to the Duncan's multiple test ($P < 0.05$). The same below

图1 不同淋洗剂对土壤中Cd、Pb、Cu和Zn的去除率

Figure 1 Effect of different treatments on the removal rates of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated soil

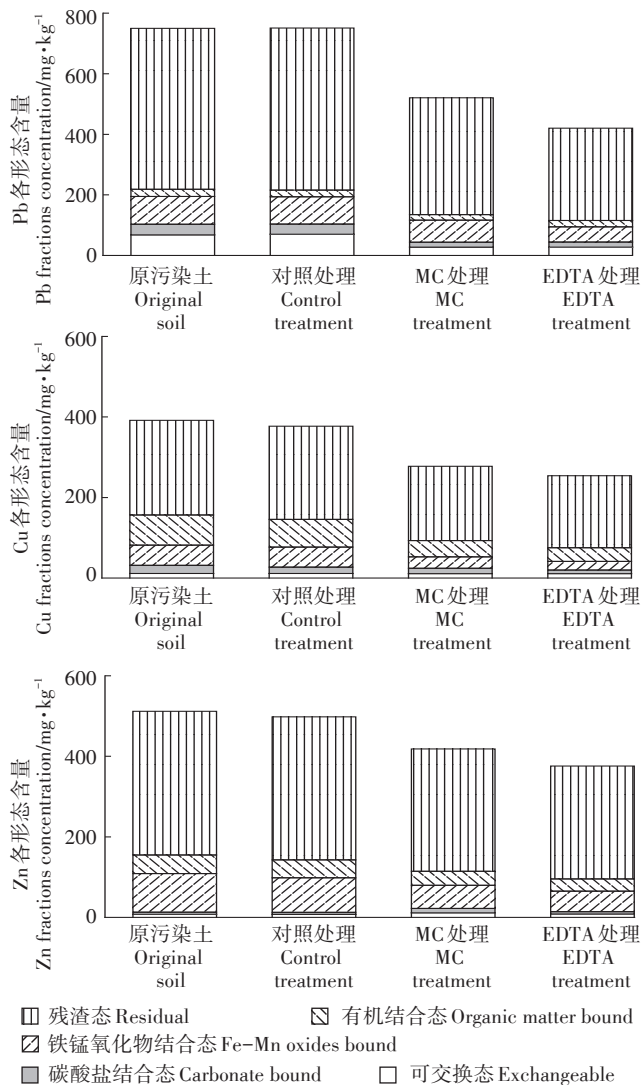


图2 不同淋洗剂对土壤中各形态Pb、Cu和Zn含量的影响
Figure 2 Effect of different treatment on various fraction contents of Pb, Cu and Zn in soil

洗会在不同程度上对土壤理化性质产生影响,从而影响到土壤后续的农作,但是相对EDTA而言,MC淋洗对土壤性质影响较小,能保留大部分土壤养分,是一种较为温和的淋洗剂。

土壤淋洗也改变了土壤中重金属的形态含量分布(图2),重金属在土壤中的形态会对其在土壤中的迁移转化能力产生影响。在原污染土壤中,残渣态重金属占有较大比例,碳酸盐结合态含量较少。与对照相比,淋洗过程均不同程度地降低了土壤中Pb、Cu和Zn各形态的含量。EDTA和MC淋洗有效降低了可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态的Pb和Cu,分别降低了12%~60%、25%~59%的Pb和2%~57%、3%~46%的Cu。由于Pb、Cu、Zn的残渣态含量在土壤Pb、Cu、Zn的总量中所占的

百分比比较大,EDTA与MC淋洗对其去除率也分别达到了43%、24%、20%和27%、22%、15%,这表明EDTA和MC对Pb、Cu、Zn的残渣态具有较强的活化作用,雷鸣^[25]和杜蕾^[26]也有类似的结论。

此外,EDTA和MC淋洗后Zn的铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态分别降低了41%、32%、21%和32%、22%、14%,而EDTA和MC处理土壤中Zn的可交换态浓度分别为11.33 mg·kg⁻¹和8.43 mg·kg⁻¹,分别是对照土壤的1.5倍和1.1倍,Zn的碳酸盐结合态浓度分别为10.88 mg·kg⁻¹和5.92 mg·kg⁻¹,分别是对照土壤的2.3倍和1.3倍。这可能是两种原因造成的:一方面是因为淋洗剂可以将稳定态重金属转化为不稳定态,所以可交换态重金属含量明显升高;另一方面是淋洗后土壤pH明显升高,促进了碳酸盐结合态的生成。Chen等^[27]和Guo等^[19]也有类似的结论。EDTA与MC对Pb、Cu、Zn形态比例分布的影响可能与淋洗剂本身的性质有关。此外,土壤类型、无机和有机胶体含量等因素的差异均可影响重金属在土壤中的化学行为^[25]。

2.3 植物和土壤有效态重金属含量

2.3.1 小白菜生物量及重金属含量

不同淋洗剂淋洗酸性土壤后对小白菜中Cd、Pb、Cu和Zn含量有不同程度的影响(表3)。与对照相比,EDTA和MC处理对小白菜地上部、地下部的生物量有一定的影响,生物量分别减少了48.2%、54.5%和23.8%、27.3%。在淋洗过程中,EDTA与MC一定程度上改变了土壤物理结构和化学性质,土壤中营养元素被淋洗,如EDTA与MC淋洗后土壤中有效钾含量降低26%(表1),因此土壤淋洗过程造成土壤养分缺乏^[10]。同时,EDTA和MC可以去除土壤中的Fe、Mn等微量元素,从而导致土壤中微量元素的缺失^[15]。

不同处理下小白菜中Cd、Pb、Cu和Zn的含量明显高于对照,这是土壤在淋洗后残留淋洗剂与重金属的络合物所致^[28]。然而,不同处理中小白菜地上部Cd含量均低于叶菜蔬菜Cd含量标准0.2 mg·kg⁻¹(GB 2762—2017);EDTA处理小白菜地上部Pb含量显著高于对照处理和MC处理,且高于叶菜蔬菜Pb含量标准0.3 mg·kg⁻¹(GB 2762—2017);EDTA和MC处理均显著升高了小白菜地上部Cu含量,相比于对照分别提高了99.7%和108.8%;EDTA处理小白菜地上部Zn含量与对照相比提高了3.5倍。就小白菜地下部而言,EDTA和MC处理均使小白菜地下部Pb、Cu和Zn

表3 土壤不同处理小白菜与玉米地上部和地下部产量($\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$)及重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 3 The yield($\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$) of maize's aboveground and underground part and heavy metal contents($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) by different treatment in soil

参数 Parameter		地上部分 Aboveground			地下部分 Underground		
		对照 Control	MC淋洗 MC-washed	EDTA淋洗 EDTA-washed	对照 Control	MC淋洗 MC-washed	EDTA淋洗 EDTA-washed
小白菜	FW	25.63±1.81a	19.52±7.26ab	13.28±5.97b	0.33±0.16a	0.24±0.10a	0.15±0.10a
	Cd	ND	ND	0.03±0.01a	0.41±0.10a	0.39±0.16a	ND
	Pb	0.22±0.06b	0.33±0.04b	0.72±0.18a	ND	15.40±6.44b	40.05±8.81a
	Cu	2.93±0.50b	6.12±1.53a	5.85±0.01a	5.30±1.01c	25.51±3.22b	45.79±9.19a
	Zn	3.13±0.22b	3.46±1.04b	14.11±0.46a	14.11±2.12c	26.09±2.79b	52.21±5.93a
第一季 玉米	DW	0.41±0.11a	0.60±0.05a	0.48±0.17a	0.09±0.02a	0.11±0.03a	0.09±0.01a
	Cd	0.08±0.02a	0.02±0.00b	0.02±0.00b	0.25±0.01a	0.15±0.07b	0.04±0.01c
	Pb	1.42±0.05a	0.53±0.06c	1.19±0.10b	14.74±0.89a	8.52±0.50b	5.00±0.16c
	Cu	2.27±0.30a	2.57±0.30a	2.74±0.69a	13.97±0.76a	11.28±0.27b	6.22±1.46c
	Zn	10.93±2.93a	9.29±0.14a	3.50±0.54b	22.87±4.65a	6.33±2.26b	2.37±1.43b
第二季 玉米	DW	1.74±0.06a	1.34±0.68a	1.22±0.29a	0.51±0.06a	0.27±0.16b	0.32±0.09ab
	Cd	0.05±0.00a	0.02±0.00b	0.01±0.00c	0.44±0.17a	0.03±0.01b	0.01±0.01b
	Pb	0.35±0.04b	0.12±0.01c	0.60±0.11a	2.83±2.12a	4.80±1.62a	2.90±0.46a
	Cu	1.04±0.03b	1.12±0.10b	1.54±0.26a	11.99±10.61a	9.51±1.95a	6.36±1.24a
	Zn	8.72±2.16a	4.41±0.78b	2.90±0.27b	8.75±2.48a	5.26±1.97b	0.01±0.00c

注:FW:鲜质量;DW:干质量;ND:未检出。

Note:FW: Fresh weight; DW: Dry weight; ND: Not detected.

的含量明显升高,与MC相比,EDTA处理后小白菜中重金属含量更高,且与MC处理存在显著差异,说明淋洗后土壤EDTA的残留严重,活化了重金属,同时EDTA与重金属络合态更容易通过根系内皮层和凯氏带的裂隙处进入植物中^[29],此外,残留的EDTA能够破坏根系中共质体的生理屏障,进而导致植物重金属含量增加^[30]。以上结果分析表明,淋洗后土壤不宜种植叶菜类作物。

2.3.2 玉米生物量及重金属含量

不同淋洗剂淋洗酸性土壤后对两季玉米中Cd、Pb、Cu和Zn含量有不同程度的影响(表3)。与对照相比,EDTA与MC处理第一季玉米地上部的产量分别增加了17.1%和46.3%,第二季玉米地上部的产量分别降低了29.9%和23.0%,但处理间差异不显著。玉米第二季收获的产量是第一季收获产量的2~3倍,这主要与玉米的生长季节有关。

MC和EDTA处理显著降低了玉米地上部Cd的含量,且两季玉米地上部Cd含量均低于国家饲料卫生标准 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 13078—2017)。与对照相比,EDTA与MC处理后第一季玉米地上部Pb含量分别降低了16.2%和62.7%,且Pb含量远低于国家饲料卫生标准 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 13078—2017)。EDTA和MC处理对玉米地上部Cu含量没有明显影响,而EDTA

能够显著降低玉米地上部Zn的含量,降低了68.0%。

与对照相比,第二季玉米EDTA处理地上部Cd和Zn含量明显降低,但同时Pb和Cu的含量显著升高,表明残留EDTA对Pb和Cu有一定的活化作用;而MC处理后玉米地上部Cd、Pb和Zn含量均明显降低。EDTA处理和MC处理后两季玉米地下部重金属含量均显著低于对照。

此外,植物地下部Cd、Pb、Cu和Zn的含量普遍高于地上部,这是由于重金属能够与植物根上的配体结合^[28],还能够被根部细胞壁上带负电的亲重金属物质所吸附和固定^[31],导致根部累积大量的重金属。3次种植后,EDTA处理和MC处理的植物地下部Pb、Cu和Zn的含量有显著下降的趋势。

2.3.3 种植植物对土壤中乙酸铵提取态重金属的影响

植物对土壤重金属吸收情况与土壤中重金属有效态含量密切相关。不同淋洗剂处理土壤对植物生长和土壤中乙酸铵提取态重金属含量会产生不同影响(图3)。淋洗后土壤添加改良剂 CaCO_3 和鸡粪后,土壤中Cd、Pb、Cu和Zn乙酸铵提取态含量均有不同程度的变化。种植植物后,MC处理和对照处理土壤中乙酸铵提取态Pb、Cu和Zn含量逐渐降低后趋于稳定。然而EDTA处理土壤中Cd、Pb、Cu和Zn含量均处于较高水平,其中Pb、Cu和Zn含量显著高于对照

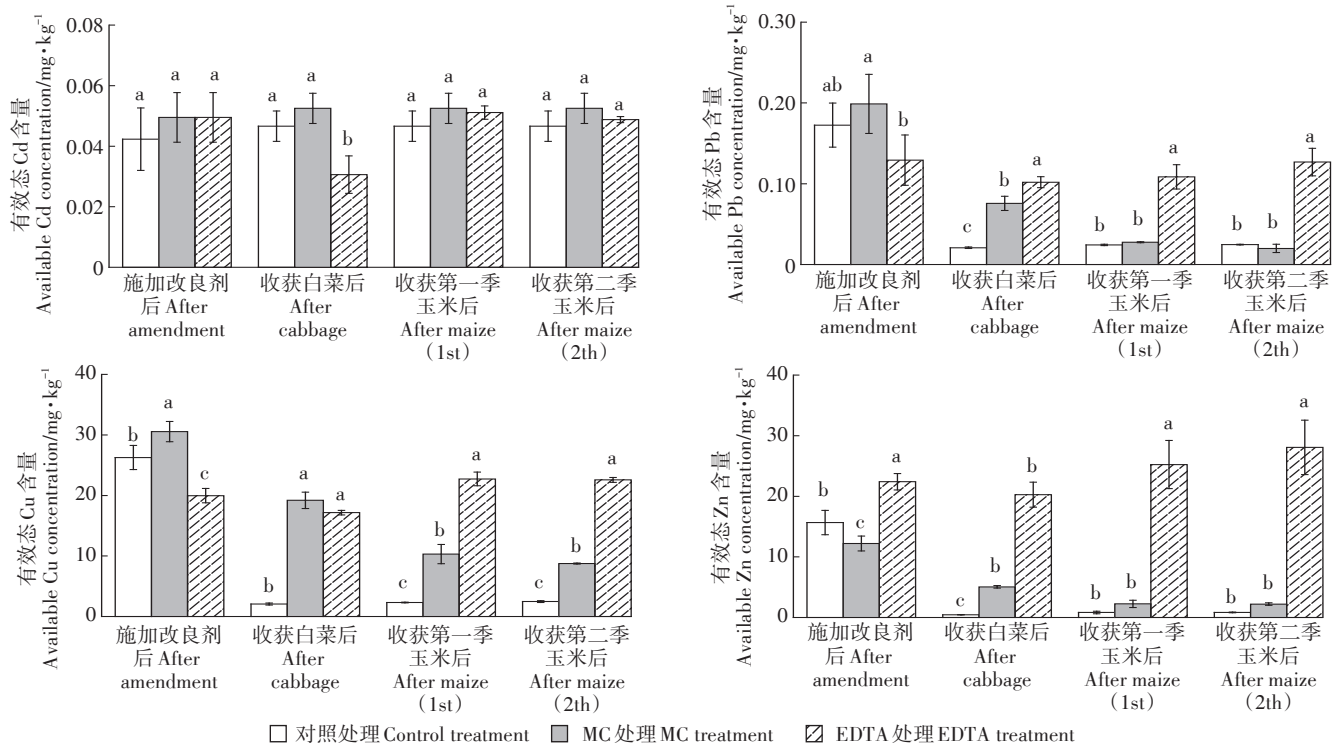


图3 不同时期不同淋洗剂处理土壤乙酸铵提取态重金属含量

Figure 3 Effect of different treatments and times on NH_4Ac -metal contents

和MC处理,这主要是由于EDTA在土壤中残留,与重金属形成的络合物在酸性条件下被土壤吸附,当淋洗后土壤添加碱性改良剂后,土壤pH有所提高,从而使重金属络合物释放出来^[20]。

EDTA和MC淋洗处理,小白菜Pb、Cu和Zn含量显著高于对照处理。对小白菜重金属含量和土壤中乙酸铵提取态重金属含量进行相关性分析,相关性系数均在0.800以上,其中Cu相关性达到极显著水平。然而,玉米除了第二季地上部Cu含量与土壤中乙酸铵提取态含量相关系数为0.987外,其他重金属均没有表现出很好的相关性。与对照相比,EDTA和MC淋洗处理均降低了玉米中重金属含量,尤其地下部,但土壤中乙酸铵提取态重金属含量却显著高于对照处理,尤其EDTA处理。

3 结论

(1)混合试剂MC对土壤中Cd、Pb、Cu和Zn去除率分别为44.30%、28.78%、26.44%和11.49%,EDTA对土壤中Cd、Pb、Cu和Zn去除率分别为51.93%、38.41%、35.90%和14.27%;MC处理中第2次淋洗土壤中重金属去除率最高,EDTA处理中第3次蒸馏水淋洗土壤中重金属去除率最高,说明EDTA的残留对重金属有较强的活化作用;此后重金属的去除率随着

淋洗次数的增加持续降低。

(2)淋洗过程会改变土壤理化性质以及重金属在土壤中的赋存形态。淋洗剂的残留促进重金属由稳定形态向不稳定形态转化。

(3)淋洗处理降低了小白菜生物量,提高了小白菜地上部和地下部重金属含量,说明淋洗后土壤不宜种植叶菜类作物。与对照相比,淋洗处理的玉米生物量差异不显著,然而玉米地上部Cd、Pb和Zn含量显著降低,所有处理两季玉米地上部重金属含量均低于国家饲料卫生标准。

(4)与EDTA处理相比,MC处理土壤乙酸铵提取态重金属含量较低,对植物生长影响较小,是一种修复多种重金属污染土壤的较为温和的淋洗剂。

参考文献:

- [1] 刘培亚,李玉姣,胡鹏杰,等.复合淋洗剂土柱淋洗法修复Cd、Pb污染土壤[J].土壤修复,2015,33(1):163-167.
LIU Pei-ya, LI Yu-jiao, HU Peng-jie, et al. Column leaching of cadmium and lead from a contaminated soil using composite leaching agent [J]. *Soil Remediation*, 2015, 33(1): 163-167.
- [2] Boente C, Sierrab C, Rodríguez Valdés E, et al. Soil washing optimization by means of attributive analysis: Case study for the removal of potentially toxic elements from soil contaminated with pyrite ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 142: 2693-2699.
- [3] Gan Y D, Huang X M, Li S S, et al. Source quantification and potential

- risk of mercury, cadmium, arsenic, lead, and chromium in farmland soils of Yellow River Delta[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 221:98–107.
- [4] Beiyuan J, Lau A Y T, Tsang D C W, et al. Chelant-enhanced washing of CCA-contaminated soil: Coupled with selective dissolution or soil stabilization[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 1463–1472.
- [5] Yoo J, Beiyuan J, Wang L, et al. A combination of ferric nitrate/EDD-Seenhanced washing and sludge-derived biochar stabilization of metal-contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 572–582.
- [6] Komfinková D, Fabbicino M, Gurung B, et al. Sequential application of soil washing and phytoremediation in the land of fires[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206: 1081–1089.
- [7] Tang J, He J, Liu T, et al. Removal of heavy metal from sludge by the combined application of a biodegradable biosurfactant and complexing agent in enhanced electrokinetic treatment[J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 599–608.
- [8] Nowack B, Sigg L. Adsorption of EDTA and metal-EDTA complexes onto goethite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 177: 106–121.
- [9] Zhang W H, Huang H, Tan F F, et al. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173:369–376.
- [10] Jelusic M, Lestan D. Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils Part I: Toxicity hazards and impact on soil properties[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 475: 132–141.
- [11] Wang G Y, Zhang S R, Xu X X, et al. Heavy metal removal by GLDA washing: Optimization, redistribution, recycling, and changes in soil fertility[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569/570:557–568.
- [12] Wang G Y, Zhang S R, Zhong Q M, et al. Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625: 1021–1029.
- [13] Zupanc V, Kastelec D, Lestan D, et al. Soil physical characteristics after EDTA washing and amendment with inorganic and organic additives[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186:56–62.
- [14] Jelusic M, Grcman H, Vodnik D, et al. Functioning of metal contaminated garden soil after remediation[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174:63–70.
- [15] Jelusic M, Vodnik D, Lestan D. Revitalization of EDTA-remediated soil by fertilization and soil amendments[J]. *Engineering Economist*, 2014, 73:429–438.
- [16] 胡造时, 莫创荣, 戴知友, 等. 螯合剂 GLDA 对土壤 Cr 的淋洗修复研究[J]. 西南农业学报, 2016, 29(10):2422–2426.
- HU Zao-shi, MO Chuang-rong, DAI Zhi-you, et al. Leaching chromium from soil using GLDA as eluting agent[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2016, 29(10):2422–2426.
- [17] 朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 等. 淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9):3690–3696.
- ZHU Guang-xu, GUO Qing-jun, YANG Jun-xing, et al. Research on the effect and technique of remediation for multi-metal contaminated tailing soils[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9):3690–3696.
- [18] Guo X F, Zhang G X, Wei Z B, et al. Mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid as washing agent effectively remove Cd, Zn, Pb, and Cu from soils[J]. *Journal of Soil and Sediment*, 2018a, 18: 835–844.
- [19] Guo X F, Zhao G H, Zhang G X, et al. Effect of mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid on bioavailability of residual heavy metals in soils and soil properties[J]. *Chemosphere*, 2018b, 209:776–782.
- [20] Guo X F, Wei Z B, Penn C J, et al. Effect of soil washing and liming on bioavailability of heavy metals in acid contaminated soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(2):432–441.
- [21] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- BAO Shi-dan. Soil agrochemical analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [22] 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, 201:43–56.
- [23] Zhai X, Li Z, Huang B, et al. Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 92–99.
- [24] Hu P, Yang B, Dong C, et al. Assessment of EDTA heap leaching of an agricultural soil highly contaminated with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2014, 117:532–537.
- [25] 雷 鸣. EDTA 萃取前后三种不同污染类型土壤重金属的形态分布以及生物可利用性分析[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2005.
- LEI Ming. Fraction distributions and analysis of bioavailabilities of heavy metals in three contaminated soils before and after extracted with EDTA solution[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2005.
- [26] 杜 蕾. 化学淋洗与生物技术联合修复重金属污染土壤[D]. 西安: 西北大学, 2018.
- DU Lei. Remediation of heavy metals contaminated soil by combined chemical leaching and biotechnology[D]. Xi'an: Northwest University, 2018.
- [27] Chen C L, Tian T, Wang M K, et al. Release of Pb in soils washed with various extractants[J]. *Geoderma*, 2016, 275:74–81.
- [28] Wang G Y, Zhang S R, Zhong Q M, et al. Feasibility of Chinese cabbage (*Brassica bara*) and lettuce (*Lactuca sativa*) cultivation in heavily metals-contaminated soil after washing with biodegradable chelators[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197:479–490.
- [29] Liu D, Li T Q, Jin X F, et al. Lead induced changes in the growth and antioxidant metabolism of the lead accumulating and non-accumulating ecotypes of *Sedum alfredii*[J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2008, 50(2):129–140.
- [30] Barrutia O, Garbisu C, Hernandez-Allica J, et al. Differences in EDTA-assisted metal phytoextraction between metalicolous and non-metalicolous accessions of *Rumex acetosa* L.[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5):1710–1715.
- [31] 黄白飞, 辛俊亮. 植物积累重金属的机理研究进展[J]. 草业学报, 2013(1):303–310.
- HUANG Bai-fei, XIN Jun-liang. Mechanisms of heavy metal accumulation in plants: A review[J]. *Acta Prataculturae Sinica*, 2013(1):303–310.