

磷酸氨基酸盐对Cd污染土壤的淋洗效果

季蒙蒙, 王星星, 马欢欢, 张长波, 阮文权, 任洪艳, 邓芸

引用本文:

季蒙蒙, 王星星, 马欢欢, 等. 磷酸氨基酸盐对Cd污染土壤的淋洗效果[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(2): 329–337.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0833>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铅锌矿区污染土壤的植物淋洗剂筛选研究

曹雅茹, 张世熔, 陈月, 王贵胤, 李婷

农业环境科学学报. 2015(10): 1921–1927 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.10.012>

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>

柠檬酸强化低浓度EDTA对成都平原农田土壤铅和镉的淋洗效率

姚莘, 郭欣, 王亚婷, 钟钦梅, 张世熔, 何玉亭

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 448–455 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1086>

螯合剂和鼠李糖脂联合淋洗污染土壤中Cd

陈冬月, 施秋伶, 张进忠, 刘江, 钱盛

农业环境科学学报. 2016, 35(12): 2334–2344 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0873>

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

季蒙蒙, 王星星, 马欢欢, 等. 磷酸氨基酸盐对Cd污染土壤的淋洗效果[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 329–337.

Ji Meng-meng, WANG Xing-xing, MA Huan-huan, et al. Removal of Cd from contaminated soil using amino acid salt[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(2): 329–337.



开放科学 OSID

磷酸氨基酸盐对 Cd 污染土壤的淋洗效果

季蒙蒙^{1,2}, 王星星^{1,2}, 马欢欢^{1,2}, 张长波³, 阮文权^{1,2}, 任洪艳^{1,2}, 邓芸^{1,2*}

(1. 江南大学环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省生物质能与减碳技术工程实验室, 江苏 无锡 214122; 3. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:为减少淋洗修复对土壤环境的影响,从12种不同磷酸氨基酸盐中筛选出了淋洗效率较高且价格低廉的最佳淋洗剂[Gly][H₂PO₄],探究了淋洗时间、淋洗剂浓度、液土比和pH对淋洗效果的影响,并对淋洗后土壤理化性质的变化进行了研究。结果表明:当淋洗剂浓度为0.3 mol·L⁻¹、液土比为4、淋洗时间为60 min时,淋洗剂[Gly][H₂PO₄]对Cd的去除率最高可达55.4%。淋洗后土壤有机质、总氮、总磷、速效钾含量上升,土壤脱氢酶和β-葡萄糖苷酶活性先降低后升高。在淋洗后第28 d时,两种酶的活性与原土相比,分别升高了61.3%和37.3%。在淋洗废液中添加Ca(OH)₂,当其浓度为20 g·L⁻¹时,废液中Cd去除率为96.57%,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的排放要求(<0.1 mg·L⁻¹)。因此,[Gly][H₂PO₄]可作为环境友好型淋洗剂用于Cd污染土壤的修复。

关键词:土壤淋洗;Cd;氨基酸盐;酶活性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)02-0329-09 doi:10.11654/jaes.2020-0833

Removal of Cd from contaminated soil using amino acid salt

Ji Meng-meng^{1,2}, WANG Xing-xing^{1,2}, MA Huan-huan^{1,2}, ZHANG Chang-bo³, RUAN Wen-quan^{1,2}, REN Hong-yan^{1,2}, DENG Yun^{1,2*}

(1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Biomass Energy and Carbon Reduction Technology Engineering Laboratory, Wuxi 214122, China; 3. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: To reduce the impact of washing on soil, a [Gly][H₂PO₄] salt was selected from among 12 different phosphoric acid salts for its higher removal percentage and low cost. The influence of operational conditions, including agent concentrations, extraction time, liquid to soil ratio, and pH, was investigated. The impact of washing on soil was also studied. The results indicated that when the agent concentration was 0.3 mol·L⁻¹, the liquid/solid ratio was 4, the washing time was 60 min, and a Cd(II) removal percentage of 55.4% could be achieved. The levels of organic matter, available K, total N, and total P in the soil increased after washing. The activity of soil dehydrogenase and glucosidase decreased at first, but increased by 61.3% and 37.3%, respectively, 28 days after washing. Addition of Ca(OH)₂ to the washing effluent at a concentration of 20 g·L⁻¹, achieved a 96.57% removal percentage of Cd, lower than the discharge requirements in *Comprehensive Sewage Discharge Standard* (GB 8978—1996) (<0.1 mg·L⁻¹). This study suggests that [Gly][H₂PO₄] can be considered as an environmental friendly washing agent for Cd(II) contaminated soil.

Keywords: soil washing; Cd; amino acid salt; enzyme activity

收稿日期:2020-07-20 录用日期:2020-09-27

作者简介:季蒙蒙(1996—),女,江苏南通人,硕士研究生,研究方向为土壤修复。E-mail:710156308@qq.com

*通信作者:邓芸 E-mail:dengyun@jiangnan.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0800300,2017YFD0801100);国家自然科学基金项目(51678279)

Project supported: National Key R&D Program of China (2018YFD0800300, 2017YFD0801100); The National Natural Science Foundation of China (51678279)

土壤重金属污染所引发的土壤生态功能破坏和农产品安全问题已引起社会各界广泛关注^[1]。重金属不仅会影响土壤生态功能,而且可通过植物根系进入植物体内,再经过食物链的传递和富集,从而危害人体健康^[2-4]。在我国重金属土壤污染中,Cd超标点位最高,而且Cd对生物的毒害性较强^[5],因此,迫切需要开发修复Cd污染土壤的技术。

目前针对Cd污染土壤的修复技术按照原理可分为物理修复法、化学修复法、生物修复法^[6-7]。在化学修复法中,化学淋洗法由于可真正去除土壤中的金属、价格相对低廉而得到广泛应用^[8]。目前常用的淋洗剂虽然具有较高的淋洗效率,但会造成土壤肥力流失,破坏土壤结构,甚至对土壤生物有毒害作用^[9-10]。因此,寻找淋洗效率较高且对土壤性质影响较小的淋洗剂成为淋洗技术的关键。

目前,N,N'-(1,2-乙烷二基)双天冬氨酸(EDDS)、谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)、腐植酸、有机酸是认可度相对较高的“绿色”淋洗剂。Wang等^[11]研究了GLDA对Cd污染土壤的淋洗,Cd去除率可达59.40%,将GLDA与柠檬酸混合淋洗,Cd去除率提高为原先的1.27倍。淋洗后土壤脲酶和过氧化氢酶活性有所降低,随后恢复,因此认为其对土壤破坏较小。姚瑶等^[12]采用环保型淋洗剂衣康酸-丙烯酸共聚物对Cd污染土壤进行淋洗,Cd去除率为65.65%,但淋洗后土壤中各项肥力指标均有所下降。Klik等^[13]从活性污泥中提取腐殖质用于淋洗土壤中的Cd,Cd去除率可达66.00%。腐殖质作为环境友好型淋洗剂,能通过吸附、络合、螯合作用,去除土壤中的Cd,且腐殖质中所含大量有机官能团可以缓解淋洗后土壤肥力下降的问题。氨基酸盐(或者称为氨基酸离子液体)是氨基酸(弱碱性)与无机酸发生中和反应生成的一类有机盐,具有无毒无害、易生物降解、制备简单、成本比生物螯合剂低的优点。高欣等^[14]利用盐酸氨基酸盐淋洗修复Cd污染土壤,发现Cd去除率较高,且淋洗后土壤中总氮、速效磷、有机质均有所上升,然而总磷降低,而且氯化氨基酸盐淋洗后会导致大量阴离子(Cl⁻)残留在土壤中,可能会对植物造成危害^[15]。因

此,选择有益于植物生长的阴离子是进一步降低氨基酸盐淋洗剂对土壤影响的关键。

磷酸根是土壤中磷的主要来源之一,同时,磷是植物生长的必需营养元素。磷酸氨基酸盐作为淋洗剂,既可以避免氯离子残留,又可补充磷元素。本文将磷酸与氨基酸反应生成的磷酸氨基酸盐作为淋洗剂,并选择综合效益最高的[Gly][H₂PO₄]盐作为研究对象,研究了淋洗剂浓度、淋洗时间、液土比和pH对淋洗效率的影响,以及淋洗对土壤理化性质和生物酶活性的影响,为探索环境友好型淋洗剂提供新的思路 and 更多的选择。

1 材料与方法

1.1 实验用土

供试土壤取自湖南湘潭某水稻田中表层土(0~20 cm),土样经自然风干,剔除植物根系和石块等杂物,研磨,过10目(2 mm)样品筛,备用。土壤的基本理化性质如表1所示。

1.2 实验试剂

脱氢酶、土壤-β-葡萄糖苷酶试剂盒购于苏州科铭生物技术有限公司。其他试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。实验用水为市售二次去离子水。实验所用氨基酸为甘氨酸[Gly]、苏氨酸[Thr]、精氨酸[Arg]、半胱氨酸[Cys]、组氨酸[His]和N-甘氨酸-甘氨酸[N-Gly]。

1.3 实验方法

1.3.1 磷酸氨基酸盐水溶液的制备

根据Tao等^[16]的方法制备磷酸氨基酸盐水溶液。将6种氨基酸(AA)分别与磷酸按摩尔比1:1和3:1,在室温下搅拌反应2 h,分别生成[AA][H₂PO₄]、[AA]₃[PO₄],生成的磷酸氨基酸盐一部分供于实验,另一部分置于-20℃冰箱保存备用。

1.3.2 不同淋洗剂对土壤中Cd的淋洗

称取5.00 g供试土样于一系列50 mL的塑料离心管中,分别加入20 mL浓度为0.3 mol·L⁻¹的磷酸氨基酸盐水溶液。将离心管放置于恒温振荡箱中振荡淋洗5 h(转速160 r·min⁻¹,温度25℃);振荡后的离心管

表1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil

pH	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	黏粒 Clay/%	粉粒 Silt/%	砂粒 Sand/%	全氮 Total N/ (mg·kg ⁻¹)	全磷 Total P/ (mg·kg ⁻¹)	速效钾 Available K/ (mg·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	Cd/ (mg·kg ⁻¹)
6.40±0.26	9.61±0.12	15.36±1.76	55.04±1.78	29.60±1.45	0.29±0.09	0.33±0.08	29.80±1.23	13.52±0.71	1.25±0.32

在4 000 r·min⁻¹转速下离心10 min;离心后所得上清液过0.45 μm滤膜,使用火焰原子分光光度计(日本,岛津,AA-7000)测定滤液中Cd的浓度。

1.3.3 不同淋洗剂浓度下[Gly][H₂PO₄]对土壤中Cd的淋洗

称取5.00 g供试土样于一系列50 mL的塑料离心管中,再分别加入20 mL浓度为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mol·L⁻¹和0.8 mol·L⁻¹的淋洗剂水溶液,将离心管放置于恒温振荡箱中(转速160 r·min⁻¹,温度25℃)振荡淋洗5 h,Cd浓度测试方法同1.3.2。

1.3.4 不同淋洗时间下[Gly][H₂PO₄]对土壤中Cd的淋洗

称取5.00 g供试土样于一系列50 mL的塑料离心管中,加入20 mL浓度为0.3 mol·L⁻¹(基于1.3.3)的淋洗剂水溶液,将离心管放置于恒温振荡箱中(转速160 r·min⁻¹,温度25℃)分别振荡淋洗30、60、120、240、480、720、1 080 min和1 440 min,Cd浓度测试方法同1.3.2。

1.3.5 不同液土比下[Gly][H₂PO₄]对土壤中Cd的淋洗

称取5.00 g供试土样于50 mL的塑料离心管中,再分别加入10、20、25、30、35 mL和40 mL浓度为0.3 mol·L⁻¹的淋洗剂水溶液,对应的液土比分别为2、4、5、6、7和8,将离心管放置于恒温振荡箱中(转速160 r·min⁻¹,温度25℃)振荡淋洗60 min(基于1.3.4),Cd浓度测试方法同1.3.2。

1.3.6 不同pH下[Gly][H₂PO₄]对土壤中Cd的淋洗

称取5.00 g供试土样于50 mL的塑料离心管中,再分别加入20 mL(基于1.3.5)浓度为0.3 mol·L⁻¹(基于1.3.3)的淋洗剂水溶液,分别调节溶液pH为2、3、4、5、6、7、8、9和10,将离心管放置于恒温振荡箱中(转速160 r·min⁻¹,温度25℃)振荡淋洗60 min(基于1.3.4),Cd浓度测试方法同1.3.2。

1.3.7 土壤Cd形态分布和理化性质的测定

以[Gly][H₂PO₄]为淋洗剂,在一定条件下淋洗,将淋洗后的土壤用去离子水清洗3遍,自然风干,采用BCR连续提取法^[17]测定重金属形态分布。按《土壤农业化学分析方法》^[18]中的方法,测定土壤淋洗前后的pH、总氮、总磷、速效钾、有机质以及土壤粒径分布指标。pH用酸度计测定(水土比为2.5);总磷采用钼锑抗比色法测定;总氮采用凯氏定氮法测定;速效钾采用碳酸氢钠提取方法测定;有机质采用重铬酸钾氧化稀释热法测定;土壤粒径分布使用激光粒度测定仪测定。土壤用HNO₃-HClO₄-HF三酸消煮^[19]后,用火焰

原子吸收分光光度计测定Cd浓度;采用试剂盒分光光度法^[11]测定脱氢酶、土壤β-葡萄糖苷酶活性。

1.3.8 淋洗废液处理

在一系列15 mL的离心管中加入10 mL收集的淋洗废液,再分别投加0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 g和0.8 g Ca(OH)₂;将离心管在振荡摇床上以120 r·min⁻¹的转速振荡2 h,振荡后在3 000 r·min⁻¹转速下离心15 min,离心后,上清液过0.45 μm滤膜,使用火焰原子分光光度计(日本,岛津,AA-7000)测定滤液中Cd的浓度。

1.4 数据处理

1.4.1 淋洗去除率的计算

淋洗后,假设淋洗液与土壤完全分离,则Cd的理论去除率 E_t 根据公式(1)计算:

$$E_t = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_w \times V \times 1000}{[\text{Cd}^{2+}]_0 \times W} \times 100\% \quad (1)$$

式中:[Cd²⁺]_w为淋洗剂中Cd²⁺浓度,mg·L⁻¹;V为淋洗液体积,L;[Cd²⁺]₀为土壤中Cd²⁺浓度,mg·kg⁻¹;W为土壤质量,g。

1.4.2 淋洗动力学模型

采用一级动力学和二级动力学方程对实验数据进行拟合,3种方程的线性表达式分别见式(2)~式(3):

$$\text{一级动力学方程: } q_t = q_1 [1 - e^{-k_1 t}] \quad (2)$$

$$\text{二级动力学方程: } q_t = \frac{q_2^2 k_2 t}{1 + q_2 k_2 t} \quad (3)$$

式中: t 为淋洗时间,min; q_1 、 q_2 为平衡时淋洗量,mg·kg⁻¹; k_1 为准一级反应速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级反应速率常数,kg·mg⁻¹·min⁻¹。

2 结果与分析

2.1 淋洗剂对Cd去除率的影响

如图1所示,[AA][H₂PO₄]对土壤Cd的去除率均高于[AA]₃[PO₄],这可能是由于[AA][H₂PO₄]比[AA]₃[PO₄]的酸性大,水解出的H⁺对土壤的酸溶作用更强,且有更多的H⁺与土壤胶体吸附的Cd²⁺发生交换作用^[20]。在6种[AA]₃[PO₄]中,[Gly]₃[PO₄]对Cd去除率最高,为41.81%,[Arg]₃[PO₄]对Cd去除率最低,为7.97%。[AA][H₂PO₄]中,[Cys][H₂PO₄]对Cd去除率最高,为66.03%,这可能是由于其酸性是[AA][H₂PO₄]中最强的,[Gly][H₂PO₄]对Cd去除率次之,为56.28%。由于Gly是相对分子量最小的氨基酸,R基上仅有一个H原子,其空间位阻最小,更易与Cd形成配体,因此[Gly][H₂PO₄]去除率较高^[21]。基于经济成本,Cys价格

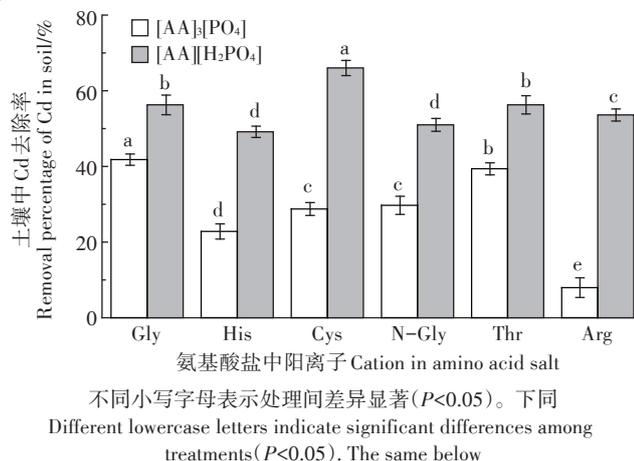


图1 不同磷酸氨基酸盐对土壤中Cd的去除率

Figure 1 Removal percentage of Cd(II) by different amino acid based salts

为Gly价格的10倍,对应盐的Cd去除率仅高9.75个百分点,因此,在后续的实验中选择[Gly][H₂PO₄]作为淋洗剂。

2.2 淋洗剂浓度对Cd去除率的影响

淋洗剂浓度是影响土壤中金属Cd去除率的重要因素之一。如图2所示,Cd去除率随淋洗剂浓度的增加而升高。淋洗剂浓度在0.1~0.3 mol·L⁻¹范围内时,Cd去除率增长较快,这是由于[Gly][H₂PO₄]用量的增加,提供了更多的反应物,促进了Cd²⁺与淋洗剂的相互作用,从而提高了Cd的去除率。当淋洗剂浓度在0.3~0.8 mol·L⁻¹范围内时,Cd去除率随淋洗剂浓度增加而升高的趋势开始减缓,表现为浓度0.8 mol·L⁻¹时的淋洗效率比0.3 mol·L⁻¹时的淋洗效率仅高5.9个百分点。这表明易与淋洗剂发生作用的Cd已被去除,提高淋洗剂浓度无法去除与土壤结合紧密的Cd²⁺。Xiao等^[23]在用乙酸淋洗含Cd污染土壤时,去除率随

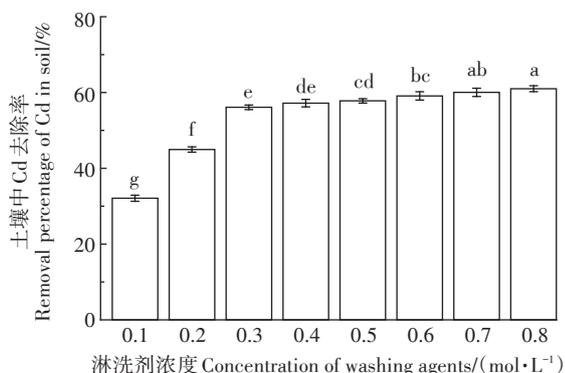


图2 淋洗剂在不同浓度下对土壤中Cd的去除率

Figure 2 Removal percentage of Cd(II) from soil by washing agent at different concentrations

浓度升高变化趋势与本研究相似,在乙酸浓度为0.1 mol·L⁻¹时,对土壤中Cd去除率最高达到40%左右。

2.3 淋洗时间对Cd去除率的影响

Cd去除率随淋洗时间增加而提高。如图3(a)所示,在淋洗的前60 min内,Cd去除率上升较快,为快速反应阶段;在60~1440 min内Cd去除率上升较平缓,为慢速反应阶段。在快速反应阶段,淋洗剂与Cd²⁺发生快速的热力学反应,可直接解析出与土壤作用力较弱的金属。慢速反应阶段反应速度下降,可能是由于该阶段土壤胶体表面的Cd²⁺减少,淋洗剂开始与土壤胶体内部结合比较紧密的Cd²⁺发生作用,使Cd²⁺溶于淋洗液^[24]。也可能是在淋洗的慢速反应阶段,已被解析的Cd²⁺被再次吸附到土壤中。Ho等^[25]已证明Pb、Cd等元素在酸性和中性条件下,均存在初始快速释放的离子被再吸附或再沉淀行为。

为解析重金属在土壤中解吸的动力学特征,采用土壤淋洗动力学常用模型一级动力学、二级动力学方程分别对淋洗过程进行拟合。Meng等^[19]在采用腐植酸淋洗含Cd污染土壤时,对淋洗过程进行动力学拟合,发现二级动力学方程拟合效果较好。一级动力学模型适用于固-液体系中污染物的溶解或解吸,并在两相间发生迁移和达到分配平衡的过程^[26];二级动力学方程模型认为土壤中Cd去除率主要受淋洗剂与污染物之间化学作用的影响,该模型适合非均相扩散过程。如图3(b)所示,在快速反应阶段,数据与一级动力学方程拟合度较高;在慢速反应阶段,数据与二级动力学方程拟合度较高。如表2所示,一级动力学方程拟合系数R²为0.982 1,二级动力学方程拟合系数R²为0.987 6,因此,可认为二级动力学方程比一级动力学方程更适合描述整个淋洗过程。

2.4 液土比对Cd去除率的影响

液土比是淋洗过程的一个重要参数。若液土比过低,土壤中污染物不能与淋洗剂充分接触,则淋洗效果会极大降低;若液土比过高,则会产生大量淋洗废液,会导致淋洗成本增大且处理难度增加^[27]。液土比对Cd去除率的影响如图4所示,Cd去除率随着液土比增大持续增大。当液土比在2~4时,随着液土比的增大,Cd去除率提高的速度较快,这是由于增大了反应体积,土壤中重金属与淋洗剂充分接触,从而去除率上升较快。当液土比从4提高至8时,Cd去除率仅从55.4%提高至62.3%,这是由于在液土比为4时,土壤颗粒已足够分散,重金属与淋洗剂已充分接触,增大液土比无法使其更加分散,从而进一步提高淋洗

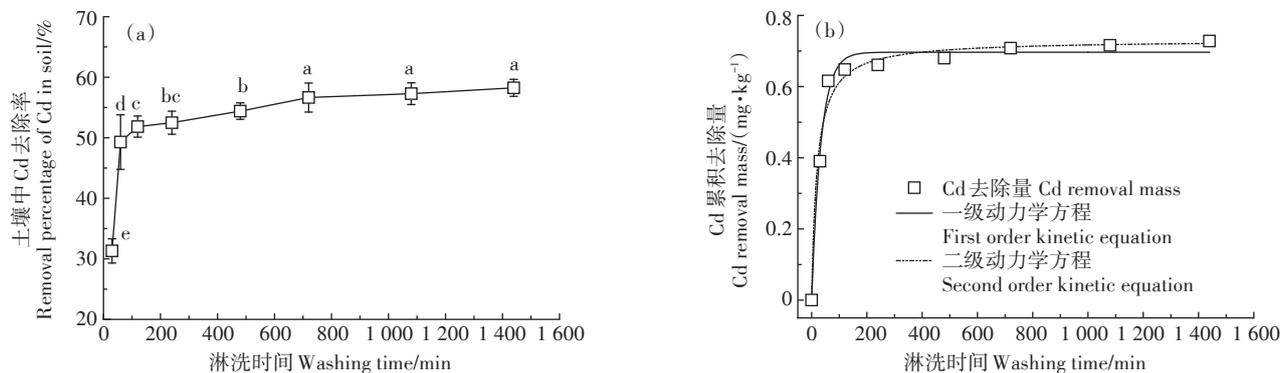


图3 淋洗剂在不同淋洗时间下对土壤中Cd的去除率及Cd在土壤中的解析动力学

Figure 3 Removal percentage of Cd(II) from soil by washing agent at different washing time and kinetics of Cd desorption from soils

表2 [Gly][H₂PO₄]淋洗污染土壤中Cd的动力学参数Table 2 Kinetic parameters of Cd in the contaminated soils washed by [Gly][H₂PO₄]

一级动力学方程 First order kinetic equation			二级动力学方程 Second order kinetic equation		
$q_1/$ (mg·kg ⁻¹)	$K_1/$ min ⁻¹	R^2	$q_2/$ (mg·kg ⁻¹)	$K_2/$ (kg·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
0.731 0	4.194 3	0.982 1	0.696 6	1.786 4	0.987 6

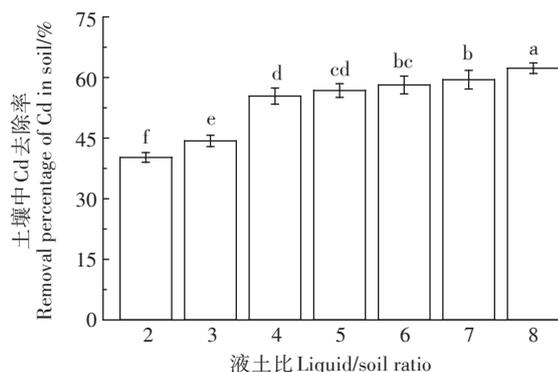


图4 淋洗剂在不同液土比下对土壤中Cd的去除率

Figure 4 Removal percentage of Cd(II) from soil by washing agent at different liquid/soil ratios

效率。因此,后续实验将液土比设置为4:1。

2.5 淋洗剂pH对Cd去除率的影响

淋洗剂pH是影响淋洗效果的一个重要因素。如图5所示,在pH为2~8时,Cd去除率随pH升高而降低。这可能是因为pH较低时,土壤中Cd移动性较强,Cd的解吸率更大^[28]且淋洗剂酸溶作用也更强,此外,存在更多H⁺与土壤中的Cd²⁺发生离子交换从而将Cd洗脱。当pH>8时,淋洗效率随pH升高而升高。这可能是因为溶液中OH⁻增多,Cd与淋洗剂发生络合反应,且该络合物的溶解度随着碱性增强而升高,从而进入淋洗液中。Maity等^[29]用皂素淋洗污染土壤中

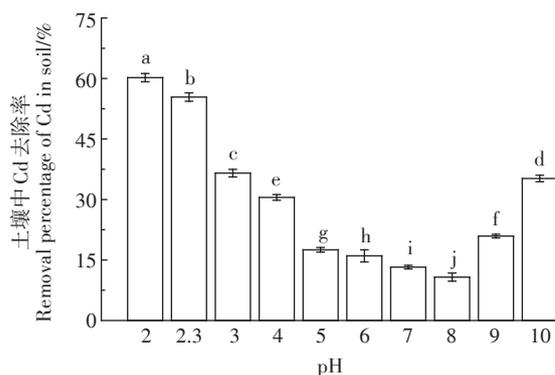


图5 淋洗剂在不同pH下对土壤中Cd的去除率

Figure 5 Removal percentage of Cd(II) from soil by washing agent at different pH

Pb时,也发现淋洗剂呈现碱性时,随pH升高,Cd去除率也有所升高。由于0.3 mol·L⁻¹氨基酸盐溶液的pH为2.3,Cd去除率为55.4%,相比于pH为2时的去除率仅低了4.6个百分点,因此,后续研究中不进一步调节氨基酸溶液的pH。

2.6 淋洗前后土壤重金属形态变化

研究淋洗前后土壤重金属形态的变化有助于了解土壤淋洗的机理^[30]。如图6所示,淋洗前,土壤中的金属Cd以酸可提取态(F1)、可还原态(F2)和可氧化态(F3)为主,三者所占比例分别为37.69%、32.62%和26.15%,残渣态(F4)所占比例较小,仅为3.54%。由于有效态Cd在土壤中的移动性和可反应性要强于残渣态(F4)^[31],因此有效态重金属比残渣态(F4)重金属更容易去除。经[Gly][H₂PO₄]淋洗后,各形态Cd去除率如表3所示,土壤中酸可提取态Cd(F1)的去除率为75.51%,可还原态Cd(F2)的去除率为50.94%,可氧化态Cd(F3)的去除率为32.35%,淋洗后土壤中Cd的有效态含量共降低了55.51%。

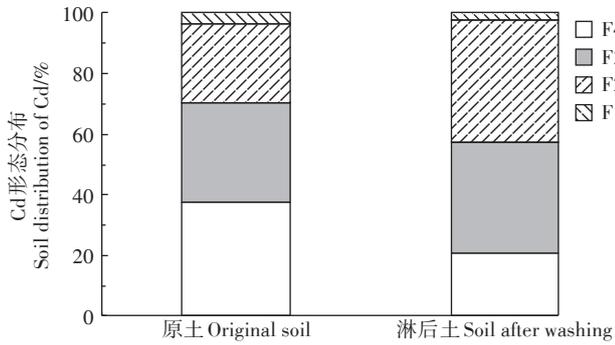


图6 最佳淋洗条件下淋洗前后土壤中Cd(II)形态分布

Figure 6 Cd(II) form distribution of soils before and after washing

2.7 淋洗前后土壤理化性质变化

淋洗前后土壤理化性质变化如表4所示,土壤pH由6.4降低至3.8,有机质含量由9.61 g·kg⁻¹增加至12.77 g·kg⁻¹,总氮含量由0.29 g·kg⁻¹上升至3.12 g·kg⁻¹,总磷由0.33 g·kg⁻¹增加至3.18 g·kg⁻¹,这是由于[Gly][H₂PO₄]中含有碳、氮、磷元素,淋洗后残留在土壤中。速效钾含量由29.8 mg·kg⁻¹升高至35.1 mg·kg⁻¹,这可能是由于淋洗液呈酸性,促进了土壤中钾离子的溶解。实验结果表明,淋洗后土壤黏粒(<2 μm)占比由15.36%上升至24.45%,粉粒(2~20 μm)占比由

55.04%降低至44.34%,砂粒(20~2 000 μm)占比由29.6%上升至32.21%,淋洗后土壤仍属于壤土。对淋洗前后的土壤进行SEM扫描图谱分析,结果如图7所

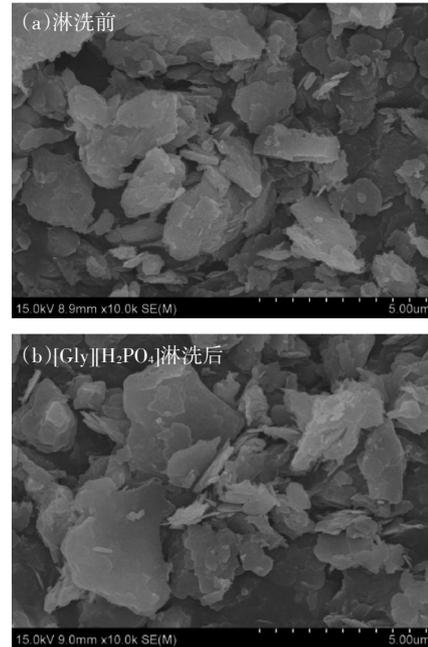


图7 淋洗前后土壤电镜图(×10 000倍)

Figure 7 Electron micrograph of soil before and after washing (×10 000 times)

表3 淋洗前后土壤中各形态Cd(II)质量分数和去除率

Table 3 Cd(II) content before and after washing

Cd(II)形态 Cd(II) form	项目 Item	原土	淋后土
F1	含量 Content/(mg·kg ⁻¹)	0.490±0.071	0.120±0.005
	去除率 Removal rate/%	—	75.51±4.31
	占比 Proportion/%	37.69±1.04	20.97±1.75
F2	含量 Content/(mg·kg ⁻¹)	0.424±0.091	0.208±0.052
	去除率 Removal rate/%	—	50.94±4.15
	占比 Proportion/%	32.62±1.87	36.36±2.03
F3	含量 Content/(mg·kg ⁻¹)	0.340±0.112	0.230±0.081
	去除率 Removal rate/%	—	32.35±6.12
	占比 Proportion/%	26.15±1.45	40.21±1.09
F4	含量 Content/(mg·kg ⁻¹)	0.046±0.007	0.014±0.004
	去除率 Removal rate/%	—	69.56±5.12
	占比 Proportion/%	3.54±1.07	2.44±0.86

表4 淋洗前后土壤理化性质的差异

Table 4 Physical and chemical properties of soil before and after washing

土壤 Soils	pH	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)	总氮 Total N/(g·kg ⁻¹)	总磷 Total P/(g·kg ⁻¹)	速效钾 Available K/(mg·kg ⁻¹)	颗粒组成 Grain composition/%		
						砂粒 Sand	粉粒 Silt	黏粒 Clay
原土	6.40±0.26a	9.61±0.12b	0.29±0.09b	0.33±0.08b	29.80±1.23b	29.60±1.45a	55.04±1.78a	15.36±1.76b
淋后土	3.80±0.16b	12.77±0.30a	3.12±0.23a	3.18±0.15a	35.10±1.78a	32.21±2.43a	44.34±2.04b	23.45±1.39a

注: 同列不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。

Note: Different lowercase letters in a column indicate significant differences among treatments at P<0.05.

示,淋洗前[图7(a)]土壤呈片状结构,结构紧密,大颗粒数目较多,淋洗后(图7b)土壤中小颗粒团聚成大颗粒,细小颗粒减少。

2.8 淋洗前后土壤酶活性变化

土壤酶是土壤的组分之一,参与土壤中的重要代谢过程,如土壤发生与发育、土壤肥力的形成以及土壤净化过程^[32]。土壤脱氢酶(sDHA)的活性可以反映土壤体系内活性微生物量及其对有机物的降解活性,是土壤微生物降解性能的常用指标之一^[33]。土壤 β -葡萄糖苷酶(S- β -GC)是纤维素分解酶系中重要组成成分之一,其能够催化水解芳基或羟基与糖基原子团之间的糖苷键,从而生成葡萄糖,其酶活性可以反映土壤中以纤维素为养分的微生物活性。因此,本文研究了淋洗前后土壤脱氢酶活性、土壤 β -葡萄糖苷酶活性的变化情况。由图8可知,经过[Gly][H₂PO₄]淋洗7d后,两种酶的活性均低于原土,但第15d后酶活性均高于原土,并随着时间增加而持续升高。到第28d时,相对于原土脱氢酶活性提高了61.30%, β -葡萄糖苷酶活性提高了37.29%。这说明[Gly][H₂PO₄]淋洗虽然会暂时抑制微生物活性,然而阳离子中的氮作为一种优质氮源,可以促进微生物的增长和繁殖,促进酶活性的增加^[34]。Wang等^[11]认为淋洗后酶活性短暂性的下降是由于残留的淋洗剂对土壤的毒害作用,但随着残留淋洗剂的降解,土壤的酶活性可以恢复。

2.9 淋洗废液处理

淋洗可以高效去除土壤中的重金属,淋洗废液中Cd的去除也是完整的淋洗工艺中的重要步骤之一。在淋洗废液中加入Ca(OH)₂,可生成白色絮状含Cd沉淀。如图9所示,当Ca(OH)₂浓度<20 g·L⁻¹时,随着Ca(OH)₂浓度的增加,废液中Cd去除率逐步上升;

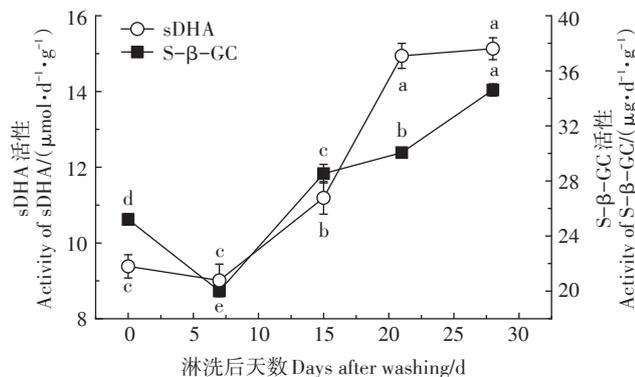


图8 淋洗后土壤酶活性随时间变化的影响

Figure 8 Influence of soil enzyme activity with time after washing

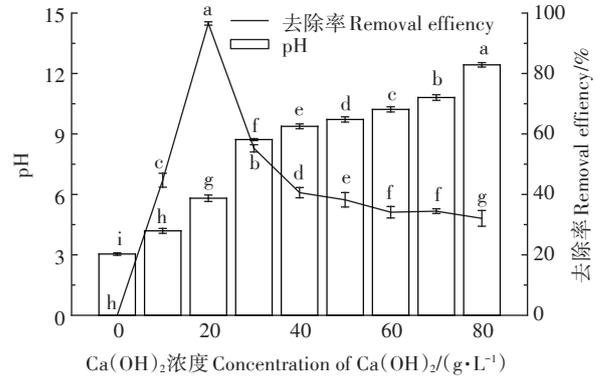


图9 Ca(OH)₂浓度对废液中Cd去除率和pH的影响

Figure 9 Effects of Ca(OH)₂ concentration on Cd removal efficiency and solution pH

Ca(OH)₂浓度为20 g·L⁻¹、淋洗废液pH为5.81时,废液中Cd的去除率高达96.57%,此时废液中Cd含量达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的排放要求(<0.1 mg·L⁻¹)。Meng等^[19]认为土壤淋洗废液中的Cd会与溶液中的有机质形成难溶于水的Cd-org-Ca络合物。当Ca(OH)₂浓度>20 g·L⁻¹时,Cd去除率随Ca(OH)₂添加量增加逐步下降,最终稳定在30%左右。这可能是Cd-org-Ca络合物沉淀随着pH升高而溶解,从而导致了去除率的降低。

3 结论

本文研究了12种磷酸氨基酸盐作为淋洗剂对Cd污染土壤中Cd的去除效率,基于淋洗效率和经济成本,选择[Gly][H₂PO₄]作为淋洗剂并对其淋洗工艺进行优化。

(1)[Gly][H₂PO₄]作为淋洗剂对污染土壤中Cd的去除率较高,当[Gly][H₂PO₄]浓度为0.3 mol·L⁻¹、液土比为4:1、淋洗时间为60 min、pH为2.3时,Cd去除率达到55.4%。然而,在实际应用中很难达到理论去除率,可通过二次淋洗或改进淋洗工艺以提高实际去除率。

(2)[Gly][H₂PO₄]淋洗对土壤性质的影响较小,土壤总氮和总磷分别提高了2.83 g·kg⁻¹和2.85 g·kg⁻¹,有机质提高了32.88%,速效钾提高了17.79%,脱氢酶活性和 β -葡萄糖苷酶活性分别提高了61.30%和37.29%。

(3)在淋洗废液中加入Ca(OH)₂可高效去除废液中的Cd,当Ca(OH)₂浓度为20 g·L⁻¹时,废液中Cd去除率可达96.57%,Cd浓度低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的排放要求(<0.1 mg·L⁻¹)。

参考文献:

- [1] 徐小逊, 腾艺, 杨燕, 等. 4种植物水浸提液对铅镉污染土壤的淋洗效果[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1954-1962. XU Xiao-xun, TENG Yi, YANG Yan, et al. Washing removal of Pb and Cd from soil using four plant water extracts[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1954-1962.
- [2] 邓张曼, 张璟, 普萸喆, 等. 我国农业产地环境污染成因及治理对策——以镉大米为例[J]. 林业经济, 2014, 36(6): 20-29. DENG Zhang-man, ZHANG Jing, PU Ming-zhe, et al. China's production environmental pollution reasons and countermeasures: Taking cadmium-contaminated rice as an example[J]. *Forestry Economics*, 2014, 36(6): 20-29.
- [3] Lu L, Wang R, Chen F, et al. Element mobility during pyrite weathering: Implications for acid and heavy metal pollution at mining-impacted sites[J]. *Environmental Geology*, 2005, 49(1): 82-89.
- [4] 卢红玲, 肖光辉, 刘青山, 等. 土壤镉污染现状及其治理措施研究进展[J]. 南方农业学报, 2014, 45(11): 1986-1993. LU Hong-ling, XIAO Guang-hui, LIU Qing-shan, et al. Advances in soil Cd pollution and solution measures[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2014, 45(11): 1986-1993.
- [5] 王凯荣, 张玉焯. 25年引灌含Cd污水对酸性农田土壤的污染及其危害评价[J]. 农业环境科学学报, 2007(2): 658-661. WANG Kai-rong, ZHANG Yu-zhuo. Investigation and evaluation on Cd pollution of the acidic farmland soils irrigated with Cd-polluted wastewater for 25 years[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007(2): 658-661.
- [6] Marques A P G C, Rangel António O S S, Castro P M L. Remediation of heavy metal contaminated soils: Phytoremediation as a potentially promising clean-up technology[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, 39(8): 622-654.
- [7] Mulligan C N. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation[J]. *Eng Geol*, 2001, 60(1): 193-207.
- [8] 饶晨曦, 龙来早. 土壤修复技术研究现状[J]. 广东化工, 2018, 45(2): 156-158. RAO Cheng-xi, LONG Lai-zao. Research progress of soil repair technology[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(2): 156-158.
- [9] 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): 107-110. WANG Hai-juan, NING Ping, ZENG Xiang-dong, et al. Lead extraction and nutrient runoff during leaching by chemical eluant on lead-polluted soils[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, 32(5): 107-110.
- [10] Yang X, Mao X, Shao X, et al. Enhanced techniques of soil washing for the remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. *Agricultural Research*, 2018, 7(2): 99-104.
- [11] Wang K, Liu Y H, Song Z G, et al. Effects of biodegradable chelator combination on potentially toxic metals leaching efficiency in agricultural soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182(10): 109399.
- [12] 姚瑶, 张世榕, 王怡君, 等. 3种环保型淋洗剂对重金属污染土壤的淋洗效果[J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 2039-2046. YAO Yao, ZHANG Shi-rong, WANG Yi-jun, et al. Effects of different environmentally friendly washing agents on removal of soil heavy metals[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(7): 2039-2046.
- [13] Klik B, Kulikowska D, Gusiati Z M, et al. Washing agents from sewage sludge: Efficiency of Cd removal from highly contaminated soils and effect on soil organic balance[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(1): 284-296.
- [14] 高欣, 宋飞跃, 季蒙蒙, 等. 氨基酸盐对镉污染土壤的淋洗效果[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(2): 366-372. GAO Xin, SONG Fei-yue, JI Meng-meng, et al. Leaching effect of amino acid salts on cadmium contaminated soil[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2020, 36(2): 366-372.
- [15] Park B, Son Y. Ultrasonic and mechanical soil washing processes for the removal of heavy metals from soils[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 35(2): 640-645.
- [16] Tao G H, He L, Sun N, et al. New generation ionic liquids: Cations derived from amino acids[J]. *Chem Commun*, 2005, 36(28): 3562-3564.
- [17] 刘恩峰, 沈吉, 朱育新. 重金属元素BCR提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 57-60. LIU En-feng, SHEN Ji, ZHU Yu-xin. Determination of heavy metal chemical forms by BCR method for Taihu Lake sediments[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(2): 57-60.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 146-213. LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 146-213.
- [19] Meng F D, Yuan G D, Wei J, et al. Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 461-467.
- [20] Ko I, Chang Y Y, Lee C H, et al. Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(1/2/3): 1-13.
- [21] 孟祥军, 石瑾, 赵红丽, 等. 锌-甘氨酸-水三元配合物结构和性质的理论研究[J]. 南京大学学报: 自然科学版, 2018, 54(1): 212-220. MENG Xiang-jun, SHI Jin, ZHAO Hong-li, et al. Theoretical study on structure and properties of ternary complexes $[Zn(Gly)_n] \cdot [(H_2O)_n]^{2+}$ [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2018, 54(1): 212-220.
- [22] Wang G, Zhang S, Xu 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: 557-568.
- [23] Xiao R, Ali A, Wang P, et al. Comparison of the feasibility of different washing solutions for combined soil washing and phytoremediation for the detoxification of cadmium (Cd) and zinc (Zn) in contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 510-518.
- [24] 龚伟, 李姣姣, 强杰, 等. 柠檬酸型超支化聚酰胺淋洗剂对重金属污染土壤的修复效果[J]. 中国塑料, 2019, 33(5): 87-93. GONG Wei, LI Jiao-jiao, QIANG Jie, et al. Study on effect of citric-acid hyperbranched polyamide leaching agent on removal of heavy metal

- from soil[J]. *China Plastics*, 2019, 33(5):87-93.
- [25] Ho H H, Swennen R, Valérie Cappuyns, et al. Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 435/436:487-498.
- [26] 谢丹, 徐仁扣, 蒋新, 等. 有机酸对 Cu Pb Cd 在土壤表面竞争吸附的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(3):704-710. XIE Dan, XU Ren-kou, JIANG Xin, et al. Effect of organic acids on competitive adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by variable charge soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3):704-710.
- [27] Timothy J M. Sonochemistry and the environment: Providing a "green" link between chemistry, physics and engineering[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(4):476-483.
- [28] Wang J, Jialong L V, Yaolong F U. Effects of organic acids on Cd adsorption and desorption by two anthropic soils[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2013, 7(1):19-30.
- [29] Maity J P, Huang Y M, Hsu C M, 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.
- [30] Kulikowska D, Gusiain Z M, Bulkowska K, et al. Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil[J]. *Chemosphere*, 2015, 136:42-49.
- [31] Adamo P, Agrelli D, Zampella M. Chemical speciation to assess bioavailability, bioaccessibility and geochemical forms of potentially toxic metals (PTMs) in polluted soils[J]. *Environmental Geochemistry*, 2018, 9:153-194.
- [32] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京:农业出版社, 1986:70-78. GUAN Song-yin. Soil enzymes and their research methods[M]. Beijing: Agriculture Press, 1986:70-78.
- [33] 刘△瑶, 李玉双, 侯永侠, 等. 富里酸对土壤中DnBP的降解及微生物活性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(2):313-320. LIU Si-yao, LI Yu-shuang, HOU Yong-xia, et al. Effects of fulvic acid on degradation of DnBP and microbial activity in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(2):313-320.
- [34] Xian Y, Wang M, Chen W. Quantitative assessment on soil enzyme activities of heavy metal contaminated soils with various soil properties [J]. *Chemosphere*, 2015, 139:604-608.