

柱淋滤-巯基改性坡缕石钝化组合对弱碱性土壤镉铅污染控制效应

王雅乐, 徐应明, 彭云英, 赵立杰, 秦旭, 黄青青

引用本文:

王雅乐, 徐应明, 彭云英, 等. 柱淋滤-巯基改性坡缕石钝化组合对弱碱性土壤镉铅污染控制效应[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(1): 78-86.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0941>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究

殷飞, 王海娟, 李燕燕, 李勤椿, 和淑娟, 王宏镔

农业环境科学学报. 2015(3): 438-448 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.03.005>

组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究

张迪, 丁爱芳

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2718-2726 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0881>

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>

坡缕石钝化与喷施叶面硅肥联合对水稻吸收累积镉效应影响研究

徐奕, 李剑睿, 黄青青, 梁学峰, 彭亮, 徐应明

农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1633-1641 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0838>

不同钝化剂对铅锌矿区周边农田镉铅污染钝化修复研究

袁兴超, 李博, 朱仁凤, 药栋, 湛方栋, 陈建军, 祖艳群, 何永美, 李元

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 807-817 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0672>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王雅乐, 徐应明, 彭云英, 等. 柱淋滤-巯基改性坡缕石钝化组合对弱碱性土壤镉铅污染控制效应[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(1): 78–86.

WANG Ya-le, XU Ying-ming, PENG Yun-ying, et al. Control effects of column leaching combined with mercapto-modified palygorskite immobilization on weakly alkaline Cd and Pb-contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(1): 78–86.

柱淋滤-巯基改性坡缕石钝化组合对弱碱性土壤镉铅污染控制效应

王雅乐^{1,2}, 徐应明^{1,2*}, 彭云英^{1,2}, 赵立杰^{1,2}, 秦旭^{1,2}, 黄青青^{1,2}

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 农业农村部产地环境污染防控重点实验室, 天津 300191)

摘要:为研究弱碱性土壤镉(Cd)、铅(Pb)污染的控制技术, 本文开展室内柱淋滤和巯基改性坡缕石钝化试验, 探究柱淋滤-钝化组合对弱碱性土壤Cd和Pb污染控制效应。结果表明, 乙二胺四乙酸(EDTA)和乙二胺二琥珀酸(EDDS)对弱碱性土壤Cd和Pb的淋滤效果优于谷氨酸二乙酸(GLDA), 适宜淋滤浓度为 $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中, EDTA、EDDS对土壤中Cd和Pb的总淋出率分别为58.60%和30.60%、44.78%和24.33%。随淋滤液体积的增加, 淋出液pH值均逐渐增加, 在淋出液体积为400 mL后逐渐趋于稳定。与原土相比, 采用 H_2O 、EDTA、GLDA和EDDS淋滤后, 土壤中DTPA提取态Cd和Pb含量分别降低32.09%和16.08%、67.16%和33.64%、33.58%和18.93%、75.37%和51.15%。淋滤后土壤经0.3%巯基改性坡缕石(MPAL)钝化后DTPA提取态Cd和Pb浓度显著降低, 与 H_2O +MPAL组合处理相比, EDTA+MPAL、GLDA+MPAL和EDDS+MPAL组合处理后土壤中DTPA提取Cd和Pb含量降低率分别为98.26%和48.01%、97.88%和45.80%、98.26%和55.59%。巯基改性坡缕石钝化可将土壤中可交换态和碳酸盐结合态Cd和Pb转变为稳定的铁锰氧化态Cd和Pb。研究表明:EDDS+MPAL组合效果较好, 可显著降低土壤Cd和Pb总量和可交换态Cd和Pb含量, 实现对弱碱性中重度Cd和Pb污染土壤重金属总量减少和有效态含量降低的减总降效双重控制作用。

关键词:弱碱性土壤; 镉铅污染; 柱淋滤; 螯合剂; 巯基改性坡缕石; 钝化

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)01-0078-09 doi:10.11654/jaes.2019-0941

Control effects of column leaching combined with mercapto-modified palygorskite immobilization on weakly alkaline Cd and Pb-contaminated soils

WANG Ya-le^{1,2}, XU Ying-ming^{1,2*}, PENG Yun-ying^{1,2}, ZHAO Li-jie^{1,2}, QIN Xu^{1,2}, HUANG Qing-qing^{1,2}

(1. Agro-environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: In order to study the control technology for Cd and Pb-contaminated soils, column leaching and immobilization experiments with mercapto-modified palygorskite (MPAL) were conducted to investigate the remediation effects of combined technologies on weakly alkaline contaminated soils. The results showed that ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylenediamine disuccinic acid (EDDS) were better than L-glutamic acid N,N-diacetic acid (GLDA) in extracting Cd and Pb, and the suitable extraction concentration was $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. The leaching efficiencies of Cd and Pb in EDTA were 58.60% and 30.60% and those in EDDS were 44.78% and 24.33%, respectively. With the increase in the leachate volume, the pH of the leachate increased slowly and gradually stabilized after 400 mL. Compared with the original soil, DTPA-Cd and DTPA-Pb in the soil after H_2O , EDTA, GLDA, and EDDS-assisted leaching declined by

收稿日期:2019-08-27 录用日期:2019-10-21

作者简介:王雅乐(1991—),女,河南平顶山人,博士研究生,从事土壤重金属镉污染修复研究。E-mail:wangyale2013@163.com

*通信作者:徐应明 E-mail:ymxu1999@126.com

基金项目:中国农业科学院创新工程项目(CAASXGC-xym-2018);国家现代农业产业技术体系项目(CARS-03-25)

Project supported: Program of Knowledge Innovation of the Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAASXGC-xym-2018); The Modern Agricultural Industry Technology System (CARS-03-25)

32.09% and 16.08%, 67.16% and 33.64%, 33.58% and 18.93%, and 75.37% and 51.15%, respectively. Then, the soil after column leaching was remediated by MPAL with a dosage of 0.3%. In comparison with H₂O+MPAL, DTPA-Cd, and DTPA-Pb in EDTA+MPAL, GLDA+MPAL and EDDS+MPAL declined by 98.26% and 48.01%, 97.88% and 45.80%, 98.26% and 55.59%, respectively. MPAL could convert exchangeable and carbonate-bound Cd and Pb into Fe/Mn oxide-bound fractions in the soil. The results revealed that EDDS+MPAL could significantly decrease the total amounts and exchangeable concentrations of Cd and Pb in the soil. The combined methods could complete the goal of reducing the total amount of heavy metals and further decreasing the bioavailability of residual heavy metals in Cd and Pb-contaminated alkaline soils.

Keywords: alkaline soil; Cd and Pb contamination; column leaching; chelators; mercapto-modified palygorskite; immobilization

当前,我国耕地重金属污染问题日益突出,尤其是农田土壤镉(Cd)污染已经成为农产品安全生产的巨大威胁。因此,农田土壤Cd污染控制对于保障农产品安全生产和人体健康具有重要意义。农田土壤重金属Cd污染控制技术主要包括:农艺调控措施、钝化阻控技术和植物提取技术等^[1]。其中,钝化阻控技术是一种以降低土壤重金属Cd有效性为目的的控制技术,因其操作简单、控制速率快、稳定性高、成本较低等优点,在南方酸性水稻田Cd污染控制方面应用较多,采用的钝化材料主要包括石灰、含磷物质、黏土矿物、生物炭等,但这些钝化材料作用机制之一主要是通过提高土壤pH值来降低Cd的有效性^[2]。

朱桂芬等^[3]对新乡市寺庄顶污灌区土壤和小麦籽粒中重金属Cd污染研究表明,土壤重金属Cd平均含量为65.31 mg·kg⁻¹,是国家土壤环境二级标准的108.85倍,小麦籽粒中Cd平均含量为2.55 mg·kg⁻¹,超过国家食品安全标准25.5倍;季书勤等^[4]2004年对鹤壁市卫河堤岸内侧小麦田中种植的五品种小麦样品检测表明,品种间籽粒Cd含量为0.102~0.168 mg·kg⁻¹,均超过国家食品安全标准(0.10 mg·kg⁻¹)。说明我国北方部分小麦主产区土壤Cd污染明显,严重影响小麦安全生产,但我国北方小麦田多为弱碱性土壤,通过增加pH值难以降低Cd的有效性,且易影响土壤质量^[5]。左静等^[6]在施用生物炭控制济源市小麦田弱碱性Cd污染土壤的研究中发现,施用生物炭能够降低小麦籽粒对土壤中Cd的吸收,但小麦籽粒中的Cd含量仍难以达到国家食品安全标准限量。相关研究同样表明^[7-9],在弱碱性Cd污染菜地土壤中施用海泡石、膨润土、生物炭等钝化材料,施用剂量高,成

本显著增加,但效果并不十分明显。因此,需要进一步研发适用于弱碱性土壤Cd污染控制的新型钝化阻控材料或调控技术,以满足我国北方弱碱性农田Cd污染控制的需求。

土壤淋滤是减少土壤重金属总量的快速有效方法,可降解螯合剂对重金属的络合能力强,对土壤微生物及酶活性的影响小,成为淋洗剂的最佳选择^[10-11]。巯基改性坡缕石在碱性土壤中具有修复效率高、应用剂量小的优点,但单一巯基坡缕石修复不能使小麦籽粒达到国家食品安全标准^[12]。因此,本论文通过室内柱培养试验,研究土壤淋滤和巯基改性坡缕石钝化组合对弱碱性土壤中重度Cd、Pb污染的控制效果,以便为我国北方弱碱性小麦田中重度Cd、Pb污染控制研发新的技术模式,为Cd、Pb污染小麦田安全生产提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤样品采自河南省济源市小麦田,该地区的土壤长期受周围铅冶炼企业的影响,土壤基本理化性质如表1所示。参照《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),小麦田土壤Cd严重超标,Pb轻微超标,Cu和Zn不超标。土壤样品自然风干,磨碎,过2 mm筛,并置于室温下保存备用。土壤pH值(水土比2.5:1)使用pH计测定(PB-10, Sartorius, 德国)。土壤电导率(水土比5:1)使用FE38型电导率仪测定(FE38 Mettler Toledo, 中国)。土壤全氮采用开氏消煮法测定(SKD-800, 沛欧, 中国)。土壤阳离子交换容量采用乙酸铵提取法

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil

pH	总镉 Total Cd/mg·kg ⁻¹	总铅 Total Pb/mg·kg ⁻¹	总铜 Total Cu/mg·kg ⁻¹	总锌 Total Zn/mg·kg ⁻¹	总氮 Total N/g·kg ⁻¹	有效态镉 DTPA-Cd/mg·kg ⁻¹	阳离子交换量 CEC/cmole·kg ⁻¹	电导率 EC/μS·cm ⁻¹
7.73	2.71	184.51	24.83	51.76	1.29	1.32	13.05	270.03

测定(SKD-300,沛欧,中国)。土壤重金属Cd和Pb全量使用 $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ 消煮,然后采用ICP-MS(iCAP Q, Thermo Scientific, 美国)测定。试验中所用螯合剂分别为乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)和谷氨酸二乙酸(GLDA),均为分析纯,用5%的NaOH溶解,再用5%的 HNO_3 调节pH值至中性。

1.2 试验设计

1.2.1 不同浓度螯合剂对土壤中Cd和Pb提取试验

称取4.00 g过20目筛的土样于50 mL离心管中,分别加入20 mL不同浓度(1、3、5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的EDTA、EDDS和GLDA,每种处理重复3次,室温振荡3 h后,3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min。上清液用0.45 μm 滤膜过滤后,使用ICP-MS测定过滤液中Cd和Pb的浓度。

1.2.2 不同螯合剂淋滤试验

试验所用淋滤柱由高分子聚丙烯材料制成,土柱内径5 cm、柱高25 cm。从下到上依次为:350目滤网、40~60目惰性石英砂、40目滤网、400 g土壤、40目滤网、40~60目惰性石英砂和无磷滤纸。石英砂用0.01 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和HCl各浸泡24 h后,用去离子水清洗干净,105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干备用。淋滤柱结构如图1所示。

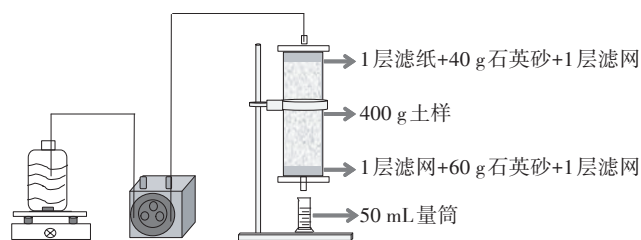


图1 淋滤柱结构示意图

Figure 1 Structure of leaching soil column

称取400 g过筛后的土样按顺序装柱,并置于去离子水的环境中,保持田间持水量的65%~70%。土柱用锡箔纸覆盖后置于室温,饱和平衡15 d,期间用称重法保持田间持水量。然后选择3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的EDTA、EDDS和GLDA作为3种淋滤剂进行淋滤试验,以 H_2O 为对照。

采取间歇淋滤的方式,即淋滤剂的流速为0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,每日淋滤10 h。每50 mL淋出液收集一次,使最终淋出液的总容量为550 mL。淋出液用0.45 μm 滤膜过滤后,使用ICP-MS测定淋出液中的Cd和Pb浓度,并测定淋出液的pH值和EC值。每种处理

重复3次,共12个土柱。淋滤后的土柱放置24 h,将土柱中的土样倒出,自然风干,过20目筛。淋滤剂对Cd和Pb的淋出率为淋出液中Cd和Pb的总量/土壤中Cd和Pb的总量。

1.2.3 淋滤-钝化组合处理试验

巯基改性坡缕石是在高速剪接条件下,将3-巯基丙基三甲氧基硅烷嫁接在坡缕石上形成的^[13]。将淋滤后的土样,过筛后分为2份,一份加入0.3%的巯基改性坡缕石,另一份不添加巯基改性坡缕石作为对照。每种处理3个重复,共计24个处理,混合均匀,并保持田间持水量的70%,室温老化2周后,将土样倒出,自然风干,过筛。采用DTPA法测定土壤中有效态重金属浓度,采用Tessier法测定土样中Cd和Pb的5种形态分布特征。

1.3 数据处理

试验数据用Excel 2010, Origin 8.6软件进行处理和作图,采用SPSS软件进行统计分析。数据取3次重复的平均值和标准误差。采用Duncan's多重检验,分析处理间差异的统计学意义($P<0.05$)。

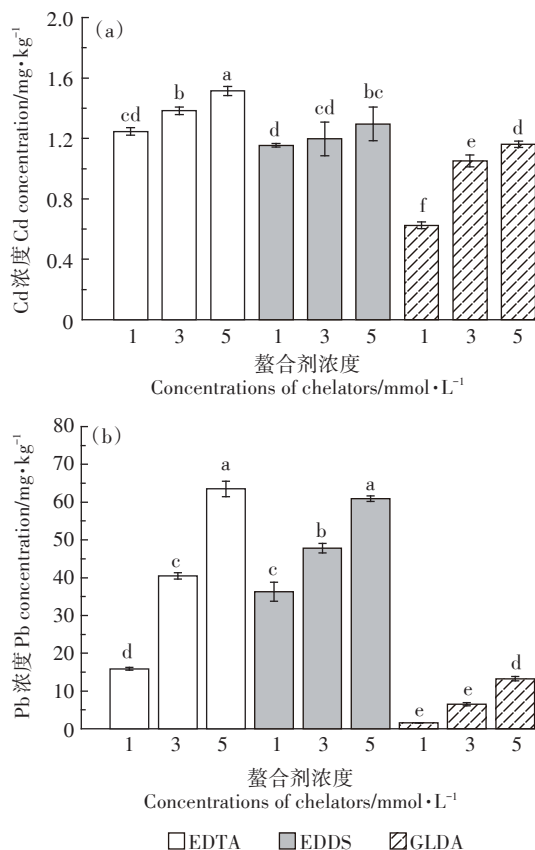
2 结果与分析

2.1 不同浓度的螯合剂对土壤中Cd和Pb提取效果

图2为不同浓度EDTA、EDDS和GLDA对土壤中Cd和Pb的提取效果。结果表明,在相同浓度下,EDTA和EDDS对弱碱土壤中Cd和Pb的提取效果明显高于GLDA,EDTA对Cd的提取效果优于EDDS。1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA对土壤中Pb的提取效果均低于相同浓度下的EDDS提取效果,而5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA提取液中Pb浓度($63.51\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)高于EDDS($60.91\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。由试验费用效比、提取率等综合分析可以看出,EDTA和EDDS对土壤中Cd和Pb的提取浓度以3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为宜。

2.2 3种淋滤剂对土壤淋出液中Cd和Pb浓度的影响

图3为在3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下3种螯合剂及 H_2O 不同用量时,淋出液中Cd和Pb浓度变化。随淋滤液体积的增加,EDTA淋滤液中Cd和Pb浓度呈现先增加后降低的趋势,在淋滤液体积为150 mL时,淋滤液中Cd浓度最高为0.33 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而Pb浓度在200 mL时达到最高值7.92 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;在淋滤液体积为550 mL时,淋滤液中Cd浓度逐渐达到平稳,而Pb浓度逐渐降低。表明Cd达到峰值浓度的时间先于Pb,在土壤中Cd的解吸速率大于Pb。随EDDS淋滤量的增加,



不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同
The different lowercase letters mean significant differences at the 0.05 level. The same below

图2 不同浓度的螯合剂提取土壤中Cd和Pb含量

Figure 2 The concentrations of Cd and Pb under different concentrations of three chelators

淋滤液中Cd和Pb的浓度呈现缓慢增加然后逐渐降低的趋势,没有明显的峰值。而随着GLDA淋滤液的增加,淋滤液中Cd和Pb浓度呈现缓慢增加的趋势,且均低于EDTA和EDDS。当淋滤液体积小于300 mL时,淋滤液中Cd和Pb浓度为EDTA > EDDS > GLDA。结果表明,在弱碱性土壤中,相同淋滤液体积下,EDTA淋滤Cd和Pb的能力高于EDDS, GLDA的淋滤效果最弱。

2.3 3种淋滤剂对土壤中Cd和Pb淋出率的影响

图4为3种淋滤剂作用下土柱中Cd和Pb淋出率的变化。H₂O淋滤时,土壤中Cd和Pb的淋出率随淋滤液体积增加几乎没有发生变化,说明H₂O对土壤中Cd和Pb几乎无淋滤效果。如图4(a)所示,在EDTA淋滤液体积达到450 mL后,Cd的淋出率逐渐稳定,而在EDDS和GLDA淋滤液中Cd的淋出率随淋滤液体积的增加逐渐升高。在淋滤液为550 mL时,EDTA、

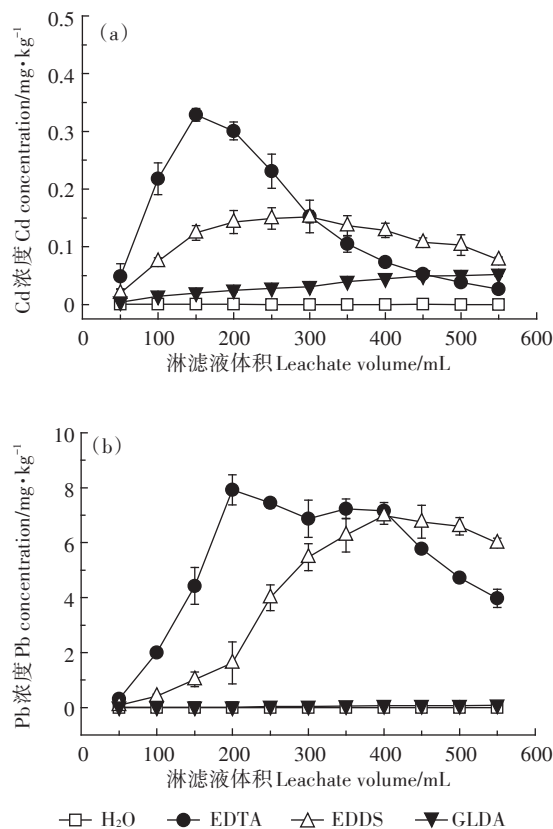


图3 3种螯合剂用量对淋出液中Cd和Pb浓度的影响

Figure 3 Variation in the concentrations of Cd and Pb of leachate under three chelators

EDDS、GLDA和H₂O对Cd的淋出率分别为58.60%、44.78%、13.13%、0.08%,说明EDTA和EDDS对弱碱性土壤中Cd具有很高的淋滤效果。如图4(b)所示,Pb的淋出率随淋滤液体积的增加而增加,EDTA、EDDS、GLDA和H₂O对土壤中Pb的淋出率分别为30.60%、24.33%、0.24%、0.000 7%。从上述结果可知淋洗剂对土壤Cd和Pb的淋滤效果为:EDTA > EDDS > GLDA。

2.4 3种淋滤剂对淋出液pH值和EC值的影响

不同淋滤剂对淋滤液pH值和EC值的影响如图5所示。随着淋滤液体积从50 mL增加到400 mL,淋滤液pH值从7.23~7.71逐渐升高到8.4~8.5,在400 mL后逐渐稳定在8.4左右。淋滤液pH值在3种淋滤剂之间没有明显的差异,这可能是由于EDTA、EDDS、GLDA及H₂O溶液的pH值均为7.00±0.1。

H₂O的EC值为1.41 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, EDTA、EDDS、GLDA的EC值分别为7003、3852、1187 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在3种处理间,随着淋滤液体积的增加淋滤液的EC值呈现不同的变化趋势。在淋滤液体积为100 mL时,EC值均

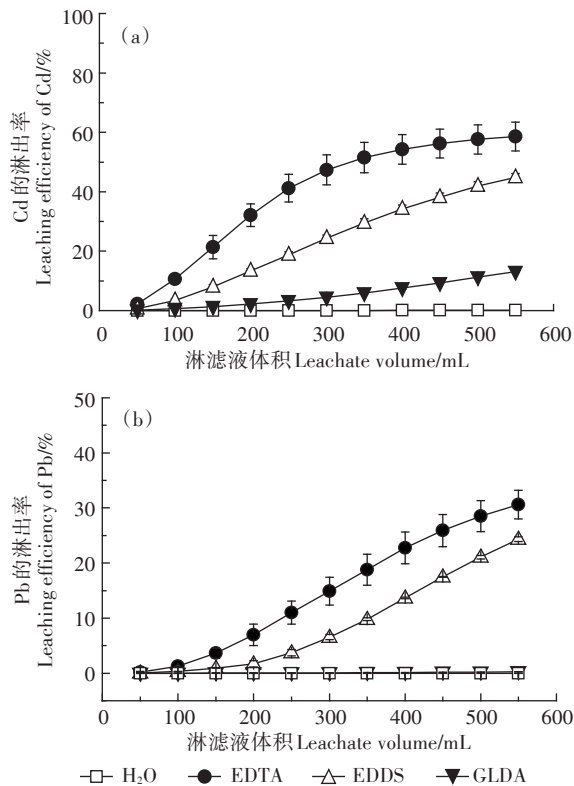


图4 3种淋滤剂对土壤中Cd和Pb淋出率的影响

Figure 4 Variation in the leaching efficiency of Cd and Pb under three chelators

明显降低,这可能是土壤样品的前处理造成的。在淋出液体积为100~300 mL时,EC值缓慢升高,最终逐渐接近溶液自身的EC值。

2.5 柱淋滤-钝化组合处理对土壤Cd和Pb有效态的影响

柱淋滤可以有效降低土壤中重金属的总量,但土壤中重金属的有效性较高,对植物和地下水的危害仍然较大。因此,将淋滤后的土壤进行钝化处理可降低土壤中重金属的有效性。图6为不同柱淋滤-钝化组合处理对土壤中有效态Cd和Pb含量的影响。由图6(a)可知,原土中DTPA-Cd含量为 $1.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,H₂O、EDTA、EDDS和GLDA淋滤后土壤中DTPA-Cd含量分别为 0.91 、 0.44 、 0.33 、 $0.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。淋滤后的土壤经钝化处理, DTPA-Cd含量分别为 0.37 、 0.062 、 0.064 、 $0.078 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,表明巯基改性坡缕石可以显著降低弱碱性土壤中的DTPA-Cd含量。与H₂O+MPAL相比,EDTA+MPAL、EDDS+MPAL和GLDA+MPAL组合处理可使土壤DTPA-Cd含量分别降低98.26%、98.2%、97.88%,表明淋滤与巯基改性坡缕石钝化组合处理对弱碱性土壤中DTPA-Cd含量降低效果更加显著。

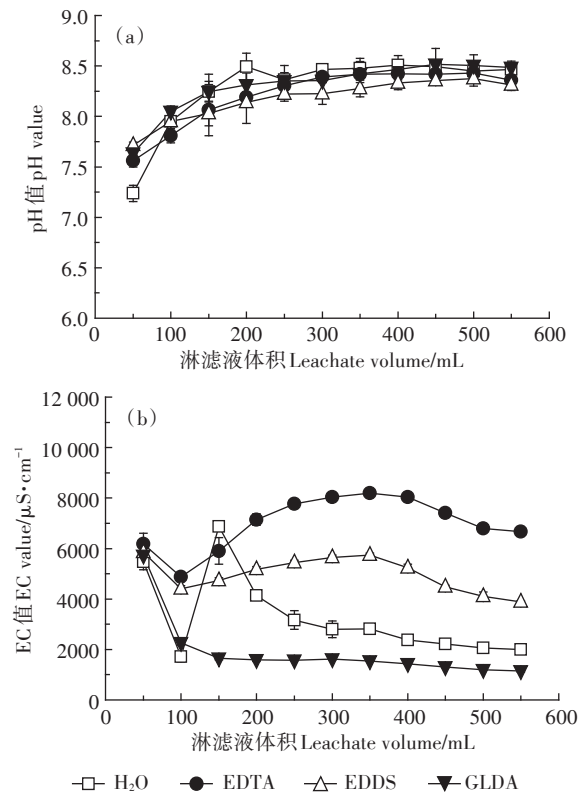


图5 不同整合剂淋滤液体积对淋出液pH和EC的影响

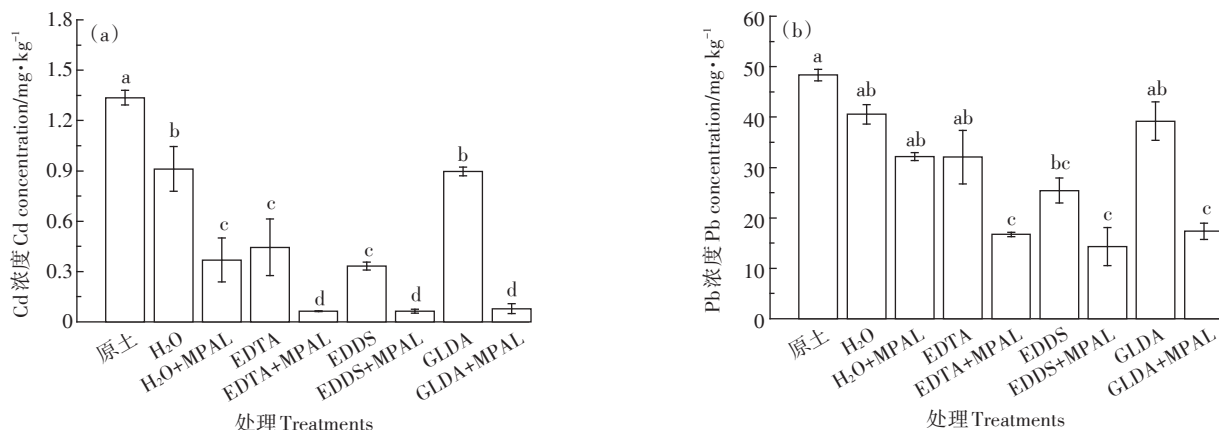
Figure 5 Variation in pH and EC value of leachate under three chelators

由图6(b)可知,原土中DTPA-Pb含量为 $48.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,H₂O、EDTA、EDDS和GLDA淋滤后土壤中DTPA-Pb含量分别为 40.56 、 32.07 、 25.40 、 $39.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,经添加巯基改性坡缕石钝化处理后,DTPA-Pb含量明显降低,降低率分别为20.71%、47.84%、43.77%、55.73%,表明柱淋滤在降低土壤重金属总量的同时,也减少了重金属有效态含量,而添加巯基改性坡缕石钝化可以进一步降低土壤中DTPA-Pb的含量。与H₂O+MPAL相比,EDTA+MPAL、EDDS+MPAL和GLDA+MPAL组合处理可使土壤DTPA-Pb含量分别降低48.01%、55.59%、45.80%。

2.6 柱淋滤-钝化组合处理下土壤中Cd和Pb化学形态分布特征

柱淋滤-钝化组合处理下Cd和Pb的化学形态分布如图7所示,在原始土壤中,可交换态Cd的含量为 $0.68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占土壤中全Cd含量的25%,土壤中的Pb主要以残渣态存在,其余4种形态占32.02%。

由图7(a)可知,与原土相比,经H₂O和GLDA淋洗后土壤Cd的形态分布没有明显的变化,而EDTA和EDDS淋滤可以明显降低土壤中可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态Cd的含量,其中,EDTA



原土:未经淋滤的原始土样;H₂O:用H₂O淋滤后的土样;H₂O+MPAL:用H₂O淋滤后再用巯基改性坡缕石钝化的土样;EDTA:用EDTA淋滤后的土样;EDTA+MPAL:用EDTA淋滤后再用巯基改性坡缕石钝化的土样;EDDS:用EDDS淋滤后的土样;EDDS+MPAL:用EDDS淋滤后再用巯基改性坡缕石钝化的土样;GLDA:用GLDA淋滤后的土样;GLDA+MPAL:用GLDA淋滤后再用巯基改性坡缕石钝化的土样。下同

Original soil:untreated soil samples;H₂O:soil samples after H₂O leaching;H₂O+MPAL:the soil samples after H₂O leaching and mercapto-modified palygorskite passivation;EDTA:soil samples after EDTA leaching;EDTA+MPAL:the soil samples after EDTA leaching and mercapto-modified palygorskite passivation;EDDS:soil samples after EDDS leaching;EDDS+MPAL:the soil samples after EDDS leaching and mercapto-modified palygorskite passivation;GLDA:soil samples after GLDA leaching;GLDA +MPAL:the soil samples after GLDA leaching and mercapto-modified palygorskite passivation. The same below

图6 弱碱性土壤中DTPA提取态Cd和Pb浓度变化

Figure 6 Variation in the concentrations of DTPA-Cd and DTPA-Pb in weakly alkaline soils

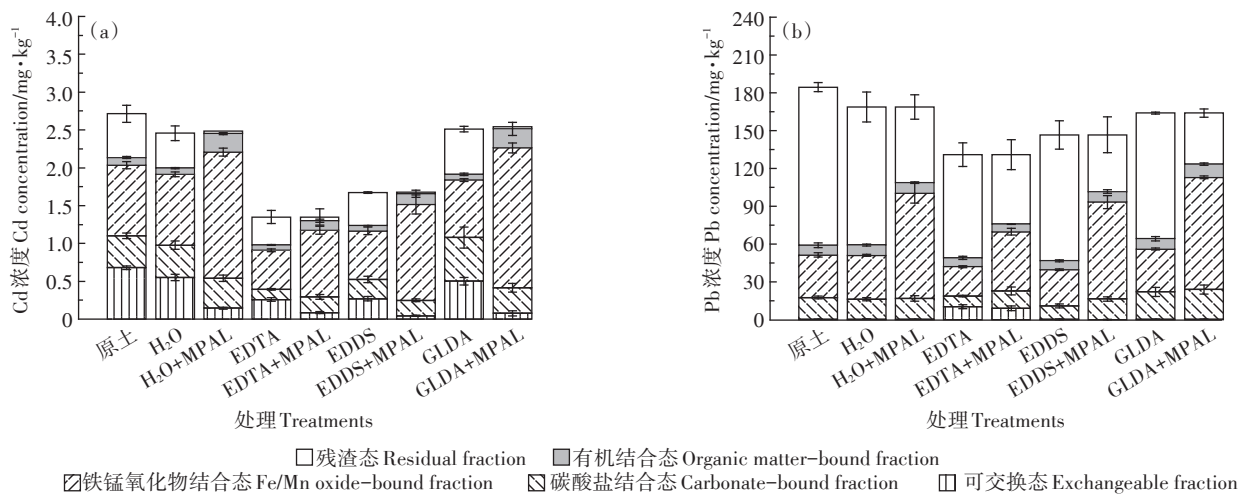


图7 不同处理下土壤中Cd和Pb形态分布

Figure 7 Changes of Cd and Pb fractions in soils under different treatments

淋滤下降低率分别为61.92%、68.09%、44.48%;EDDS淋滤下降低率分别为60.51%、39.55%、31.13%。淋滤后的土壤经巯基改性坡缕石钝化后,可交换态Cd含量显著降低,铁锰氧化态Cd和有机结合态Cd含量显著增加($P<0.05$)。H₂O+MPAL、EDTA+MPAL、GLDA+MPAL和EDDS+MPAL组合处理后土壤可交换态Cd含量分别为0.145、0.086、0.077、0.043 mg·kg⁻¹;与H₂O+MPAL相比,EDTA+MPAL、GLDA+MPAL和EDDS+MPAL组合处理后土壤可交换态Cd含量降低

率分别为:40.69%、46.90%、70.34%。表明柱淋滤-钝化组合处理可有效降低土壤可交换态Cd含量,EDDS+MPAL组合处理效果最好。

从图7(b)可知,H₂O、EDTA、EDDS和GLDA淋滤后土样的可交换态Pb的含量分别为0.47、10.18、0.31、0.42 mg·kg⁻¹,原土中的可交换态Pb的含量为0.38 mg·kg⁻¹,EDTA淋滤明显增加土壤中可交换态Pb的含量。经巯基改性坡缕石钝化后,与未钝化组相比,可交换态Pb含量分别降低52.17%、11.69%、64.52%、

28.58%。可交换态和残渣态 Pb 明显转变为铁锰氧化物结合态 Pb ($P < 0.05$), 增加了 Pb 在土壤中的稳定性。

3 讨论

3.1 3种淋滤剂对 Cd 和 Pb 提取率及淋滤率的影响

EDTA 对重金属具有较强的络合能力, 是土壤淋滤和植物提取常用的螯合剂。EDDS 是 EDTA 的结构异构体, 近年来因其较高的生物降解性和较低的生物毒性受到人们的广泛关注^[14-15]。GLDA 是一种新型生物可降解的螯合剂, 在污水处理、工业污泥处理和土壤重金属污染修复中有广泛的应用。本文通过分批提取试验发现 EDTA 和 EDDS 对弱碱性土壤中 Cd 和 Pb 的提取效果明显优于 GLDA, 重金属提取率随 3 种螯合剂浓度的增加而升高。相关研究同样表明, 当 EDTA 浓度低于 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cd 和 Pb 的淋出率随 EDTA 浓度的升高而增加^[16]。综合考虑, EDTA 和 EDDS 浓度为 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对 Cd 和 Pb 的提取效果最佳。

通过柱淋滤试验发现, EDTA 淋滤液中 Cd 和 Pb 浓度随淋滤液体积增加呈现先增加后降低的趋势, 而在 EDDS 淋滤下呈现 Cd 缓慢增加和 Pb 缓慢降低的趋势, 没有明显的峰值, 而 GLDA 淋滤液中 Cd 和 Pb 浓度呈现缓慢增加的趋势。在淋滤液体积为 550 mL 时, Cd 和 Pb 的淋滤率为 EDTA > EDDS > GLDA。研究认为 EDDS 溶解土壤中 Cd 和 Pb 的作用低于 EDTA, 这可能与 EDDS 本身对重金属的络合能力及络合稳定常数有关, 络合稳定常数越大, 形成配离子的倾向越大, 配合物越稳定^[17-18]。在本试验中, GLDA 处理与对照 (H_2O) 相比对 Cd 和 Pb 的淋出量没有明显差异, 表明 GLDA 对弱碱性土壤中重金属的络合作用较差。然而, Begum 等^[17]按照土水比 1:10 的方法提取有机质丰富土壤中的重金属含量, 发现 GLDA 对 Cd 和 Pb 的提取效率高于 EDDS, 这与本试验得到的结果相反, 这可能与提取方法和土壤背景值有关; 但是, 他们发现 GLDA 对 Pb 的提取效率低于 EDTA, 这与本试验的结果存在一致性。

3.2 3种淋滤剂作用下淋滤液的 pH 值和 EC 值的变化

对淋滤液的 pH 值和 EC 值测定发现, 淋滤对土壤的 pH 值没有明显的影响, 淋滤液的 EC 值与淋滤剂的种类有关。随淋滤液体积的增加淋滤液 pH 值均逐渐增加, 可能与金属离子与络合剂之间发生的络合反应有关, EDTA、EDDS 和 GLDA 均属于氨基多羧酸类螯合剂, 分子结构中都含有 4 个羧基, 用螯合剂的钠盐

进行淋滤, 与金属离子 1:1 发生络合反应, 形成环状结构^[17]。相似的研究表明, EDTA 和 GLDA 或其混合液淋滤后的土壤 pH 值高于原土的 pH 值, 这可能是螯合剂中 Na^+ 与土壤中质子发生置换作用所致^[19]。

土壤溶液的 EC 值可反映溶质中离子的浓度, 受可溶性盐、黏土含量、土壤含水量、容重、有机质和土壤温度等理化性质的综合影响^[20]。淋滤液的 EC 值呈现先降低后升高最终与自身 EC 值接近的变化趋势。Jean-Soro 等^[21]研究发现, 在螯合剂注入土柱之前, 淋滤液 EC 值降低, pH 值增加, 是由于土样在干燥和过筛的过程中土壤结构被破坏, 一些结合能力弱的有机物或矿物质以可溶性形式浸出^[22-23]。在淋滤前期, 土壤中的碱性碳酸盐矿物与螯合剂发生反应, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子快速迁移至淋滤液中, 使淋滤液的 EC 值逐渐升高。随淋出液体积增加, 络合反应变慢, 淋出液中重金属离子浓度降低, 淋出液的 EC 值逐渐与自身的 EC 值接近^[24]。

3.3 柱淋滤-钝化组合处理下土壤中 Cd 和 Pb 有效态及化学形态变化

重金属的形态分布影响重金属在土壤中的移动性, 与铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态相比, 可交换态和碳酸盐结合态的移动性更强, 对植物、地下水和人类的危害更大^[25]。本研究发现, EDTA 淋滤后土壤中 Cd 和 Pb 的有效态含量较高, 具有二次污染的风险。对淋滤后的土样进行形态分级试验发现, EDTA 对 Cd 和 Pb 络合能力较强是因为 EDTA 可以有效降低碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态 Cd 和 Pb 含量, 但可交换态 Pb 的含量明显增加。虽然 EDTA 对 Cd 和 Pb 的提取率高于 EDDS, 但 EDDS 淋滤后土壤中 Cd 和 Pb 的有效态含量相对较低, 且 EDDS 具有生物可降解性, 表明 EDDS 是一种理想的弱碱性土壤重金属 Cd 和 Pb 淋滤剂。柱淋滤虽然可以降低土壤中重金属的全量, 但淋滤后土壤中重金属的存在形态及由此导致的污染风险仍需要关注。

本团队前期研究结果表明, 对重度重金属 Cd 污染弱碱性小麦田土壤, 采用单一巯基改性坡缕石材料钝化处理可以将小麦籽粒中 Cd 的含量降低 67.2%~74.9%^[12], 但仍没有达到国家食品安全标准限量的要求。因此, 本研究采用联合修复技术, 对淋滤后的土样用巯基改性坡缕石钝化, 结果表明, 添加巯基改性坡缕石有效降低了弱碱性土壤中有有效态 Cd 和 Pb 的含量, 且巯基改性坡缕石对 EDTA、EDDS 和 GLDA 淋滤后土样的钝化效果要显著高于 H_2O 淋滤。这与该

材料表面嫁接上的巯基功能团对土壤中Cd离子具有较强键合作用有关^[13,26]。对巯基改性坡缕石钝化处理后土样进行形态分析发现,可交换态、碳酸盐结合态和残渣态Cd和Pb含量明显降低,铁锰氧化物结合态Cd和Pb含量显著增加,表明巯基改性坡缕石不仅可以通过自身的巯基和羟基络合重金属,还可以改变重金属在土壤中的存在形式,将可迁移态Cd转化为稳定形态,这与Liang等^[12]在巯基改性坡缕石单一修复碱性Cd污染土壤中的结果相似。

本研究中,原土DTPA-Cd含量为 $1.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{MPAL}$ 处理后土壤中DTPA-Cd含量为 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而EDDS+MPAL处理后土壤中DTPA-Cd含量为 $0.064 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降低95.22%。土壤形态分级结果也表明EDDS+MPAL处理土壤中可交换态Cd含量最低,与原土相比降低93.69%。另外,与EDDS淋滤相比,EDDS+MPAL处理后的土壤中铁锰氧化物结合态Pb的含量明显增加1.69倍,残渣态Pb和可交换态Pb的含量分别降低55.01%和64.52%。说明EDDS+MPAL处理可以有效降低弱碱性土壤中可迁移态Cd和Pb的含量,联合修复的效果优于单一修复,联合修复技术对弱碱性土壤Cd和Pb污染控制具有重要指导意义。

4 结论

(1)3种螯合剂对弱碱性土壤中Cd和Pb的提取效果为 $\text{EDTA} > \text{EDDS} > \text{GLDA}$,对Cd和Pb的适宜提取浓度为 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2)EDTA对弱碱性土壤Cd和Pb的淋滤能力高于EDDS,但EDTA淋滤后土壤中的DTPA-Cd和DTPA-Pb含量较高,且EDTA不可降解,存在二次污染风险。综合考虑EDDS是一种理想的弱碱性土壤重金属Cd和Pb淋滤剂。

(3)EDDS淋滤显著降低土壤总Cd和Pb含量,EDDS+MPAL可显著降低土壤Cd和Pb有效态含量,且将土壤中的可迁移态Cd和Pb转变为稳定形式存在,表明EDDS+MPAL组合可有效减少碱性土壤中重金属总量和有效态含量,具有良好的修复效果。

参考文献:

- [1] Tang X, Li Q, Wu M, et al. Review of remediation practices regarding cadmium-enriched farmland soil with particular reference to China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 646-662.
- [2] 宋正国,唐世荣,丁永祯,等.田间条件下不同钝化材料对玉米吸收镉的影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(11): 2152-2159.

- SONG Zheng-guo, TANG Shi-rong, DING Yong-zhen, et al. Effects of different amendments on cadmium uptake by maize under field conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11): 2152-2159.
- [3] 朱桂芬,张春燕,王建玲,等.新乡市寺庄顶污灌区土壤及小麦重金属污染特征的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(2): 263-268.
- ZHU Gui-fen, ZHANG Chun-yan, WANG Jian-ling, et al. Investigation of heavy metal pollution in soil and wheat grains in sewage-irrigated area in Sizhuangding, Xinxing City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2): 263-268.
- [4] 季书勤,郭瑞,王汉芳,等.河南省主要小麦品种重金属污染评价及镉吸收规律研究[J]. *麦类作物学报*, 2006, 26(6): 154-157.
- JI Shu-qin, GUO Rui, WANG Han-fang, et al. Estimate of pollution by heavy metals on wheat in Henan and the rule of cadmium absorption in wheat[J]. *Journal of Triticeae Crops*, 2006, 26(6): 154-157.
- [5] 解晓露,袁鑫,朱晓龙,等.中碱性镉污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. *土壤通报*, 2018, 49(5): 1254-1260.
- XIE Xiao-lu, YUAN Cui, ZHU Xiao-long, et al. In-situ passivation remediation materials in cadmium contaminated alkaline agricultural soil: A review[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(5): 1254-1260.
- [6] 左静,陈德,郭虎,等.小麦秸秆生物质炭对旱地土壤铅镉有效性及小麦、玉米吸收的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(6): 1133-1140.
- ZUO Jing, CHEN De, GUO Hu, et al. Effects of biochar on Cd Pb availability and uptake by maize and wheat in upland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6): 1133-1140.
- [7] 王林,秦旭,徐应明,等.污灌区镉污染菜地的植物阻隔和钝化修复研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(11): 2111-2117.
- WANG Lin, QIN Xu, XU Ying-ming, et al. Phytoexclusion and in-situ immobilization of cadmium in vegetable field in sewage irrigation region[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11): 2111-2117.
- [8] 徐奕,赵丹,徐应明,等.膨润土对轻度镉污染土壤钝化修复效应研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2017, 34(1): 38-46.
- XU Yi, ZHAO Dan, XU Ying-ming, et al. Immobilization and remediation of low-level Cd contaminated soil using bentonite[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(1): 38-46.
- [9] 郭文娟.生物炭对镉污染土壤的修复效应及其环境影响行为[D].北京:中国农业科学院, 2013.
- GUO Wen-juan. Environmental behavior and effect of in-situ immobilization of cadmium contaminated soil with biochar[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013.
- [10] 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.
- [11] 梁振飞,韦东普,王卫,等.不同淋滤剂对不同性质污染土壤中镉的浸提效率比较[J]. *土壤通报*, 2015, 46(5): 1114-1120.
- LIANG Zhen-fei, WEI Dong-pu, WANG Wei, et al. Comparison of extraction efficiency for cadmium by different extractants in different kinds of contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2015,

- 46(5):1114-1120.
- [12] Liang X F, Li N, He L Z, et al. Inhibition of Cd accumulation in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in alkaline soil using mercapto-modified attapulgite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688:818-826.
- [13] 梁学峰. 黏土矿物表面修饰及其吸附重金属离子的性能规律研究[D]. 天津:天津大学, 2015.
- LIANG Xue-feng. Surface modification of clay minerals and their application for sorption of heavy metals[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [14] Zhang Y, Zhou M H. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 362:436-450.
- [15] Luo C L, Shen Z G, Li X D. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(1):1-11.
- [16] Qiao J B, Sun H M, Luo X H, et al. EDTA-assisted leaching of Pb and Cd from contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 167:422-428.
- [17] Begum Z A, Rahman I M M, Tate Y, et al. Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10):1161-1170.
- [18] 钱 猛, 沈振国, 魏 岚. 螯合剂EDDS和EDTA诱导海州香薷积累土壤重金属的比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1):113-118.
- QIAN Meng, SHEN Zhen-guo, WEI Lan. Comparison of EDDS- and EDTA- assisted uptake of heavy metals by *Elsholtzia Haichowensis*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1):113-118.
- [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*, 2018, 209:776-782.
- [20] Corwin D L, Plant R E. Applications of apparent soil electrical conductivity in precision agriculture[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2005, 46(1/2/3):1-10.
- [21] Jean-Soro L, Bordas F, Bollinger J. Column leaching of chromium and nickel from a contaminated soil using EDTA and citric acid[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 164:175-181.
- [22] 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(1/2/3):369-376.
- [23] Lo I M C, Tsang D C W, Yip T C M, et al. Influence of injection conditions on EDDS-flushing of metal-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2):667-675.
- [24] 董颖博, 林 海, 刘泉利, 等. 模拟酸雨条件下锡尾矿中重金属As、Zn、Pb的释放规律[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10):2921-2928.
- DONG Ying-bo, LIN Hai, LIU Quan-li, et al. Release law of As, Zn and Pb in tin tailings under simulated acid rain[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(10):2921-2928.
- [25] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation[J]. *Engineering Geology*, 2001, 60(1):193-207.
- [26] Han J, Liang X F, Xu Y M, et al. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by adsorption onto mercapto functionalized palygorskite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 23:307-315.