

徐小逊, 滕艺, 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.

4种植物水浸提液对铅镉污染土壤的淋洗效果

徐小逊^{1,2}, 滕艺³, 杨燕¹, 王贵胤^{1,2}, 张世熔^{1,2*}

(1. 四川农业大学环境学院, 成都 611130; 2. 四川省土壤环境保护重点实验室, 成都 611130; 3. 四川农业大学资源学院, 成都 611130)

摘要:为探讨植物水浸提液淋洗去除土壤中重金属的可行性, 选用驳骨丹(*Buddleja asiatica*)、茵陈蒿(*Artemisia capillaries*)、假酸浆(*Nicandra physaloides*)和紫茎泽兰(*Eupatorium adenophora*)4种植物材料的水浸提液作为淋洗剂, 分析不同淋洗剂浓度、pH和淋洗时间对去除土壤中重金属铅(Pb)和镉(Cd)的影响。结果表明, 4种植物淋洗剂对2种土壤中Pb和Cd均具有一定的去除作用。随着淋洗剂浓度的增加, 其对土壤中Pb和Cd的淋洗效率总体呈上升趋势; 随淋洗剂pH的增大, 淋洗率总体呈降低趋势; 而随淋洗时间的增加, 4种植物的Pb和Cd淋洗率呈总体增加、先增后减和无显著变化等3种趋势。驳骨丹对土壤A中Cd(72.45%)和Pb(13.27%)的去除率最高, 对土壤B中Pb(17.27%)去除率最高; 紫茎泽兰对土壤B中Cd(59.81%)的去除率最高。研究表明, 驳骨丹和紫茎泽兰具有较好的治理重金属污染土壤的潜力。

关键词:植物材料; 水浸提液; 土壤淋洗; 驳骨丹; 重金属

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)08-1954-09 doi:10.11654/jaes.2019-0424

Washing removal of Pb and Cd from soil using four plant water extracts

XU Xiao-xun^{1,2}, TENG Yi³, YANG Yan¹, WANG Gui-yin^{1,2}, ZHANG Shi-rong^{1,2*}

(1. College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment Protection of Sichuan Province, Chengdu 611130, China; 3. College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: The purpose of this study is to investigate the feasibility of removing heavy metals from soil using washing agents extracted from plant materials. Four types of plant materials (i.e., *Buddleja asiatica*, *Artemisia capillaries*, *Nicandra physaloides*, and *Eupatorium adenophora*) were employed as washing agents to remove Cd and Pb from the contaminated soils of two different mines. We investigated the influences of various conditions, including washing agent concentration, pH, and washing time. The metal removal efficiencies of the four washing agents increased with their concentrations and declined with increasing pH; moreover, their efficiencies continuously increased, changed slightly, or initially increased and then decreased with increasing washing time. The use of *B. asiatica* resulted in the highest removal of Cd (72.45%) and Pb (13.27%) from soil A, and of Pb (17.27%) from soil B; additionally, the use of *E. adenophora* resulted in the highest removal of Cd (59.81%) from soil B. Therefore, *B. asiatica* and *E. adenophora* can be considered feasible washing agents for the remediation of soils contaminated by heavy metals.

Keywords: plant material; water extracts; soil washing; *Buddleja asiatica*; heavy metal

土壤是人类赖以生存的自然资源。近年来, 随着农业投入品使用量的增加^[3-4], 大量的重金属如铅开矿、冶炼等工业活动的加剧^[1-2], 以及肥料和农药等(Pb)、镉(Cd)被释放到土壤中, 土壤重金属污染已成

收稿日期: 2019-04-18 录用日期: 2019-06-20

作者简介: 徐小逊(1979—), 男, 四川乐山人, 博士, 主要研究方向为土壤污染生态修复。E-mail: xuxiaoxun2013@163.com

*通信作者: 张世熔 E-mail: rsz01@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800604); 四川省环境保护科技计划项目(2018HB30)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2018YFD0800604); Environmental Protection Science and Technology Projects of Sichuan Province of China (2018HB30)

为当前全球面临的严峻环境问题。土壤 Pb 和 Cd 污染具有隐蔽性、长期性和难以恢复性^[5], 不仅会危害植物的生长发育, 还会通过食物链在动物和人体内积累, 威胁人体健康^[6-7]。因此, Pb 和 Cd 污染土壤的修复已成为全球范围内亟待解决的问题。

目前, 常见的土壤重金属修复技术中钝化修复可有效降低重金属的生物有效性, 从而减少其对生物的毒性^[8]; 电动修复对重金属去除效果较好, 但成本却相对昂贵^[9]; 植物修复技术虽然环境友好、成本较低, 然而修复周期长、效率相对不高也限制了其应用范围^[10]。化学淋洗技术由于其操作简单、修复周期短和去除率高等优点而应用广泛^[11-12], 该技术有效实施的关键是选择环境友好、经济高效的淋洗剂。传统淋洗剂主要有无机淋洗剂、表面活性剂和螯合剂等^[13]。研究表明, 盐酸、氯化钙等无机淋洗剂对土壤重金属具有较好的去除效果^[14], 但易引起土壤结构破坏和土壤盐渍化^[15]; 螯合剂如乙二醇四乙酸和二乙基三乙酸等在自然环境中难以降解, 易造成二次污染^[16]; 鼠李糖脂等表面活性剂虽然重金属去除效率高, 但由于其生产成本较高而在实际应用中受到一定限制^[17]。因此, 降解快、环境友好且成本低廉的新型淋洗剂的开发日益受到重视。

生物质材料中具有羟基、羧基等多种能与重金属离子螯合的官能团^[18], 利用其淋洗土壤中重金属还具有对土壤干扰较小、环境风险低的优点^[19]。Gusiatin 等^[20]研究表明, 植物皂角苷对壤质砂土的 Cd 最大淋洗去除率均为 89%, 且其环境风险较小。余春瑰等^[21]用八角金盘 (*Fatsia japonica*) 水浸提液淋洗土壤中的 Cd, 去除率可达 78%, 且淋洗后其钾素含量有一定程度的增多。四川西南部铅锌矿产资源丰富, 矿山开采不可避免地造成了区域土壤潜在的重金属污染风险^[21]。同时, 该区域植物种类繁多, 因此, 本研究前期从该区域采集大量植物, 在 10 余种植物材料中筛选出驳骨丹 (*Buddleja asiatica* Lour., BA)、茵陈蒿 (*Artemisia capillaries* Thunb., AC)、假酸浆 [*Nicandra physaloides* (Linn.) Gaertn., NP] 和紫茎泽兰 (*Eupatorium ad-*

enophora Spreng., EA) 4 种植物材料水浸提液, 通过振荡淋洗实验, 探究不同植物投加量、pH 和淋洗时间对 Pb、Cd 淋洗去除效率的影响, 以期为 Pb、Cd 复合污染土壤的修复提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

Pb 和 Cd 污染土壤采自四川省汉源县富泉铅锌矿区附近 (A) 及唐家铅锌矿区附近 (B) 的表层土 (0~20 cm)。土样经自然风干后, 剔除其中的杂草及碎石, 研磨过 2 mm 的尼龙筛, 然后混合均匀备用。供试土壤的基本理化性质见表 1。

1.2 试验方法

1.2.1 植物淋洗剂制备

将从野外采集的驳骨丹、茵陈蒿、假酸浆和紫茎泽兰 4 种植物材料用蒸馏水清洗干净, 放置于烘箱中 40 ℃ 烘干至恒质量, 然后用粉碎机将其粉碎, 过 2 mm 筛后保存备用。试验中分别称取 2、6、10、14、18、22 g 植物粉末, 加入到 200 mL 蒸馏水中, 在 25 ℃、200 r·min⁻¹ 的条件下恒温振荡 24 h, 静置 1 h 后过滤得到投加量分别为 10、30、50、70、90、110 g·L⁻¹ 的淋洗剂。

1.2.2 淋洗剂投加量的影响

选择淋洗剂投加量为 10、30、50、70、90、110 g·L⁻¹ 的 4 种材料的淋洗液各 20 mL, 用浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 NaOH 调节 pH 为 2.5±0.05, 按液土体积质量比 10:1 (V/m) 加入到 2.00 g 污染土壤中。在 25 ℃、200 r·min⁻¹ 条件下振荡 2 h, 4000 r·min⁻¹ 离心 5 min 后过 0.45 μm 微孔滤膜, 滤液中 Pb 和 Cd 的含量用火焰原子吸收分光光度计 (Thermo Solaar M6, Thermo Fisher Scientific Ltd., USA) 测定, 计算其淋洗率。各处理设置 3 次重复。

1.2.3 淋洗剂 pH 的影响

选择投加量为 70 g·L⁻¹ 的 4 种材料的淋洗液各 20 mL, 用浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 NaOH 分别调节 pH 为 2.5±0.05、3.5±0.05、4.5±0.05、5.5±0.05、6.5±0.05 和 7.5±0.05, 再将淋洗液分别加入到 2.00 g 污染

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical-chemical characteristics of the contaminated soil

土壤 Soil	Pb/ mg·kg ⁻¹	Cd/ mg·kg ⁻¹	pH	颗粒组成 Soil particle composition/%			阳离子交换量 Cation exchange capacity/cmol·kg ⁻¹	有机碳 Organic carbon/ g·kg ⁻¹	全氮 Total nitrogen/ g·kg ⁻¹	全磷 Total phosphorus/ g·kg ⁻¹
				砂粒 Sand	粉粒 Clay	黏粒 Silt				
A	481.34	66.19	6.12	37.63	16.03	46.34	11.58	15.82	2.21	0.62
B	584.28	37.07	5.94	33.37	17.65	48.98	8.81	10.97	1.63	0.89

土壤中进行淋洗 2 h。参照 1.2.2 的步骤测定 Pb 和 Cd 含量并计算淋洗率。

1.2.4 淋洗时间的影响

选择投加量为 $70\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 pH 为 2.5 ± 0.05 的 4 种材料的淋洗液各 20 mL, 加入到 2.00 g 污染土壤中。分别在 15、30、60、120、240、360 min 下进行淋洗试验。参照 1.2.2 的步骤测定 Pb 和 Cd 含量并计算淋洗率。

1.3 测定项目分析

土壤及淋洗剂 pH 用 PHSJ-3F 型 pH 计测定; 土壤有机质用重铬酸钾氧化法测定; 土壤全氮用半微量凯氏法测定; 土壤全磷用氢氧化钠熔融-钼锑抗比色法测定; 土壤颗粒组成用比重计法测定; 土壤阳离子交换量使用醋酸铵淋洗法测定。

淋洗前、后的受试土壤置于室内通风处自然风干后, 采用 Tessier 五步提取法^[21]提取 Pb 和 Cd 的可交换态(EXC)、碳酸盐结合态(CAR)、铁锰氧化物结合态(OXI)、有机结合态(ORG)和残渣态(RES)。

Pb 和 Cd 的含量用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 三酸消煮分析, 并用火焰原子吸收分光光度计测定 2 种重金属全量和各形态含量。

1.4 数据处理

用 SPSS 19.0 软件对数据进行单因素方差(ANOVA)分析, 采用 Duncan 多重比较进行处理间差异显著性检验。

2 结果与讨论

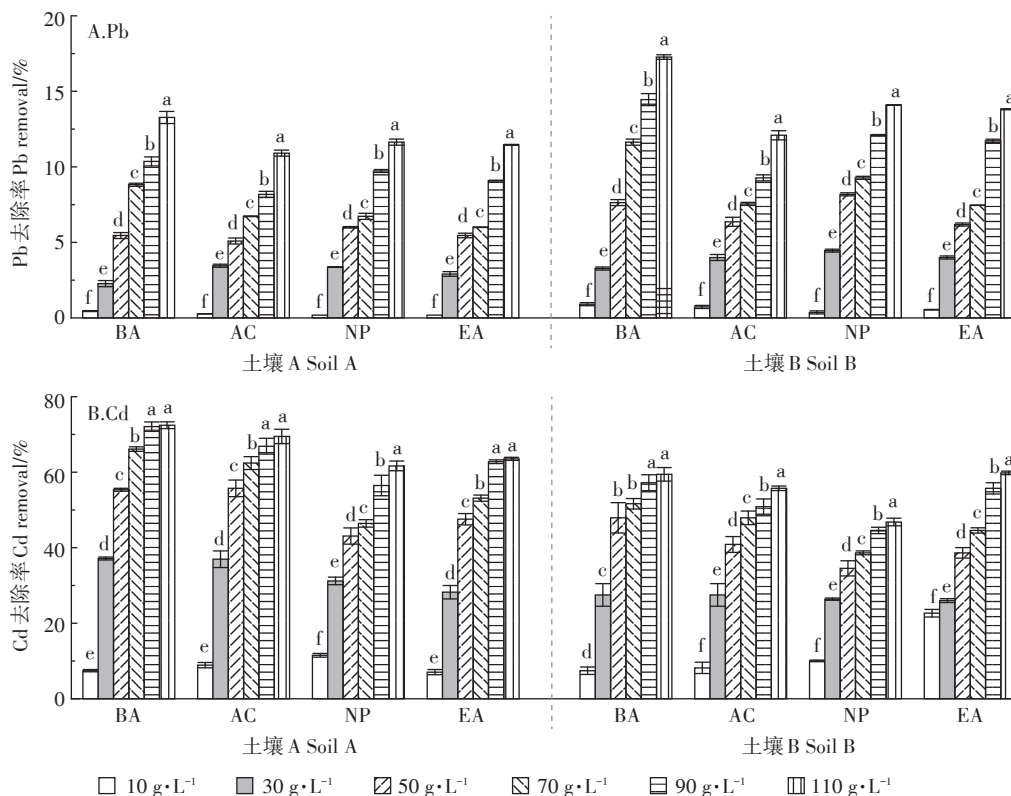
2.1 淋洗剂投加量对土壤 Pb 和 Cd 去除率的影响

淋洗剂投加量是影响土壤 Pb 和 Cd 去除率的重要因素^[22]。如表 2 所示, BA 对 Pb 的去除率呈幂函数, 对 Cd 的去除率呈对数函数; AC 和 NP 对 Pb 呈线性函数, 对 Cd 呈对数函数; EA 对 Pb 呈线性函数, 对 Cd 呈对数函数(土壤 A)及线性函数(土壤 B)。随着淋洗剂投加量的增加, 4 种淋洗剂对 Pb 和 Cd 的去除率均呈上升趋势。这可能与植物材料中含有的官能团有关, 它们可与土壤中重金属进行离子交换和络合反应, 提高重金属去除率^[23]。余春瑰等^[21]研究 4 种植物材料对土壤中 Cd 的淋洗率也有类似结果。

供试植物浸提液对 2 种土壤中 Pb 的去除效果总体表现为 $\text{BA}>\text{NP}>\text{EA}>\text{AC}$, 对 Cd 的去除率则为 $\text{BA}>\text{AC}>\text{EA}>\text{NP}$ (图 1)。当淋洗剂投加量达到 $90\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 淋洗剂 BA、AC 和 EA 对土壤 A 中 Cd 的去除率不再显著增加($P>0.05$), BA 对土壤 B 中 Cd 的去除率不再增加($P>0.05$), 这可能与 2 种土壤中 Cd 形态差异以及植物材料的不同有关。此外, 随着淋洗剂投加量的升高, 易溶解的重金属已大部分进入淋洗液中, 对重金属去除率的主要限制因素转为 pH 等条件^[24]。植物材料对 Cd 的去除率明显高于 Pb。淋洗剂投加量上升到 $110\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4 种材料中 BA 对土壤中 Pb 和 Cd 的去除率均最高, 其中对 Pb 的去除率分别为 13.27%(土壤

表 2 重金属去除率与淋洗剂浓度关系建模
Table 2 Fitting models between dosage and heavy metal removal efficiency

土壤 Soil	淋洗剂 Washing agents	重金属 Heavy metals	拟合函数 Fitting function	公式 Formula equation	R^2	P
A	BA	Pb	幂函数	$Y=0.48\times t^{1.43}$	0.993	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=7.58+28.66\ln t$	0.990	<0.001
	AC	Pb	线性函数	$Y=-0.14+0.986t$	0.983	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=9.69+26.19\ln t$	0.989	<0.001
	NP	Pb	线性函数	$Y=-0.335+1.1t$	0.981	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=10.15+20.49\ln t$	0.985	<0.001
	EA	Pb	线性函数	$Y=-0.619+1.08t$	0.981	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=5.45+24.82\ln t$	0.985	<0.001
B	BA	Pb	幂函数	$Y=0.903\times t^{1.266}$	0.994	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=6.74+22.78\ln t$	0.979	<0.001
	AC	Pb	线性函数	$Y=0.339+1.05t$	0.980	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=7.53+20.11\ln t$	0.995	<0.001
	NP	Pb	线性函数	$Y=0.135+1.323t$	0.970	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=9.75+15.41\ln t$	0.997	<0.001
	EA	Pb	线性函数	$Y=-0.497+1.297t$	0.983	<0.001
		Cd	线性函数	$Y=17.16+4.01t$	0.980	<0.001



图中不同小写字母代表不同植物在不同浓度下淋洗效率差异显著($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters at the column in washing agents indicate significant difference at $P < 0.05$ level in different dosages. The same below

图1 淋洗剂投加量对Pb和Cd去除率的影响

Figure 1 Effect of washing agents at different dosages on the removal efficiencies of Pb and Cd

A)和17.27%(土壤B),对Cd的去除率分别为72.45%(土壤A)和59.81%(土壤B)。考虑淋洗成本,本研究选取浓度 $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最优投加量,并在此条件下进行pH和淋洗时间的影响实验。

2.2 淋洗剂pH对Pb和Cd去除率的影响

pH是影响土壤胶体对金属吸附和解吸效率的重要因素,会影响重金属的形态、迁移能力和淋洗剂中活性基团的活性,从而影响淋洗效果^[25]。4种植物淋洗剂对土壤中Pb和Cd的去除率以对数、线性和倒数函数为主(表3)。4种淋洗剂对Pb的去除率均随着pH的增加先减小后趋于稳定(图2),对Cd的去除率随pH的增加呈现持续下降或先下降后趋于稳定的趋势。这是因为在pH较低的情况下, H^+ 浓度较高, H^+ 会破坏土壤胶体与重金属形成的络合物,从而使被吸附的重金属大量解吸出来,增大了重金属从土壤固相向淋洗剂液相迁移的能力^[26-27]。pH的下降还可以降低土壤黏土颗粒和有机物的表面负电荷,促进铁锰氧化物的溶解和可溶性金属有机螯合物的形成^[28]。李尤等^[29]研究鼠李糖脂对土壤中Pb、Cd等重金属的去

效果时,也得到类似的变化规律。

当pH为2.5时,4种植物材料对土壤Pb和Cd的淋洗效率最高,BA对2种土壤中Cd和Pb的去除效果最好,其对Pb和Cd的最大去除率分别为9.76%和67.68%(土壤A)、11.35%和52.2%(土壤B)。当淋洗剂的pH升高至6.5时,4种材料对2种土壤中Pb的去除率不再明显下降($P > 0.05$),BA和AC对2种土壤中Cd去除率也无明显下降($P > 0.05$),这可能是因为非可交换态的重金属在pH呈中性时迁移能力下降,且淋洗剂中的官能团对土壤中Pb和Cd离子的螯合能力下降,土壤中重金属难以解吸到溶液中^[30]。因此,本研究选取pH为2.5的植物材料浸提液作为淋洗剂进行淋洗时间对淋洗效率的影响实验。

2.3 淋洗时间对Pb和Cd去除率的影响

重金属淋洗过程是一个动态的吸附解吸过程^[31]。总体来看,2种土壤中Pb的去除效果为 $\text{BA} > \text{NP} > \text{EA} > \text{AC}$,Cd的去除率则为 $\text{BA} > \text{AC} > \text{EA} > \text{NP}$ (图3)。4种淋洗材料对重金属的去除率随振荡淋洗时间增加的变化较为复杂,用重金属去除率与淋洗时间进行拟合,

表3 重金属去除率与淋洗剂pH关系建模
Table 3 Fitting models between pH of agents and heavy metal removal efficiency

土壤 Soil	淋洗剂 Washing agents	重金属 Heavy metals	拟合函数 Fitting function	公式 Formula equation	R^2	P
A	BA	Pb	倒数函数	$Y=-1.806+29.36/t$	0.982	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=120.1-54.48\ln t$	0.962	0.001
	AC	Pb	对数函数	$Y=11.07-4.51\ln t$	0.985	<0.001
		Cd	线性函数	$Y=95.54-11.93t$	0.979	<0.001
	NP	Pb	对数函数	$Y=12.31-5.72\ln t$	0.989	<0.001
		Cd	线性函数	$Y=65.34-7.85t$	0.981	<0.001
	EA	Pb	倒数函数	$Y=0.816+11.11/t$	0.929	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=89.31-42.72\ln t$	0.994	<0.001
B	BA	Pb	对数函数	$Y=18.51-8.24\ln t$	0.977	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=93.44-41.36\ln t$	0.941	0.001
	AC	Pb	线性函数	$Y=11.46-1.35t$	0.961	0.001
		Cd	线性函数	$Y=74.6-9.25t$	0.947	0.001
	NP	Pb	对数函数	$Y=16.17-7.45\ln t$	0.942	0.001
		Cd	线性函数	$Y=51.62-6.03t$	0.975	<0.001
	EA	Pb	倒数函数	$Y=1.45+14/t$	0.975	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=73.6-34.22\ln t$	0.993	<0.001

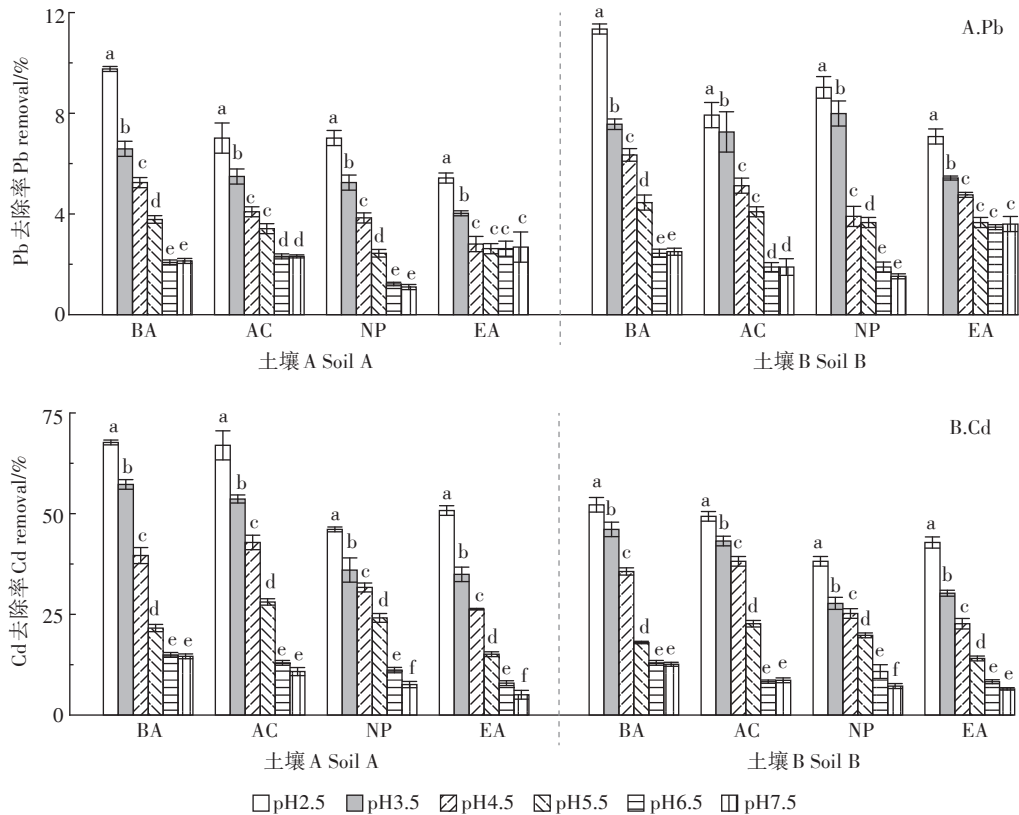


图2 淋洗剂pH对Pb和Cd去除率的影响
Figure 2 Effect of pH of washing agents on the removal efficiencies of Pb and Cd

其函数类型变化多样且拟合后 P 值较高(表4),主要表现为随时间降低、无明显变化和先升高后趋于稳定或降低的情况。对土壤A的淋洗中,BA对Pb和Cd的

去除、NP对Pb的去除、AC对Cd的去除均随淋洗时间增加呈先显著上升后下降的趋势($P<0.05$)。对土壤B的淋洗中除NP对Pb和Cd的去除率呈先显著上升

后下降的趋势($P<0.05$)外,其余3种材料随淋洗时间延长去除率无显著提升($P>0.05$)。Feng等^[28]发现生物质材料浸提液作为淋洗剂去除土壤中Pb和Cd时也存在随淋洗时间增加去除效率降低的情况。Ho等^[32]发现Pb、Cd等元素在pH为酸性和中性条件时均存在初始快速释放后的再吸附或再沉淀行为^[32]。此

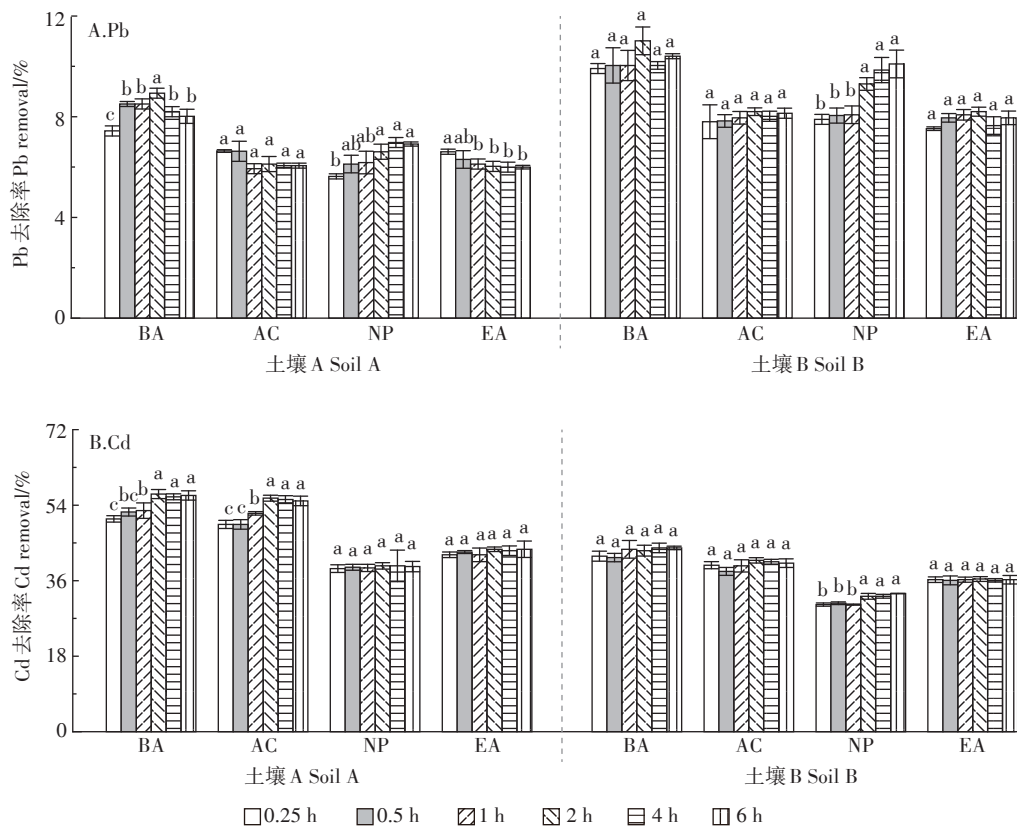


图3 淋洗时间对Pb和Cd去除率的影响
Figure 3 Effect of reaction time on the removal efficiencies of Pb and Cd

表4 重金属去除率与淋洗时间关系建模

土壤 Soil	淋洗剂 Washing agents	重金属 Heavy metals	拟合函数 Fitting function	公式 Formula equation	R^2	P
A	BA	Pb	三次函数	$Y=7.24+2.4t-0.72t^2+0.07t^3$	0.799	0.286
		Cd	对数函数	$Y=59.52+2.11\ln t$	0.860	0.008
	AC	Pb	倒数函数	$Y=6.01+0.178/t$	0.712	0.035
		Cd	对数函数	$Y=57.95+2.45\ln t$	0.843	0.010
	NP	Pb	对数函数	$Y=6.28+0.417\ln t$	0.956	0.001
		Cd	倒数函数	$Y=43.84-0.168/t$	0.685	0.042
	EA	Pb	倒数函数	$Y=5.96+0.164/t$	0.998	<0.001
		Cd	对数函数	$Y=47.51+0.432\ln t$	0.619	0.063
B	BA	Pb	倒数函数	$Y=10.43-0.143/t$	0.258	0.304
		Cd	对数函数	$Y=47.46+0.81\ln t$	0.775	0.021
	AC	Pb	对数函数	$Y=7.96+0.109\ln t$	0.696	0.039
		Cd	对数函数	$Y=44.095+0.54\ln t$	0.399	0.179
	NP	Pb	对数函数	$Y=8.65+0.77\ln t$	0.905	0.003
		Cd	对数函数	$Y=34.66+0.97\ln t$	0.829	0.012
	EA	Pb	倒数函数	$Y=8.02-0.097/t$	0.313	0.248
		Cd	倒数函数	$Y=40.24-0.007/t$	0.024	0.884

外,推测淋洗剂的部分活性基团与重金属形成的络合物并不稳定,淋洗时间延长可能导致重金属被土壤胶体重新吸附^[33]。4种材料间去除效果的差异可能与植物材料组成成分复杂有关,下一步研究中需结合傅里叶红外光谱、扫描电镜等表征技术进行深入分析。本研究综合各材料在不同淋洗时间的去除效果,选择振荡淋洗0.25 h作为最佳淋洗时间进行土壤重金属淋洗前后形态变化分析。

2.4 淋洗前后土壤重金属形态变化

重金属的形态分布直接影响其迁移能力,进而影响重金属的去除率及淋洗后土壤的环境风险^[34]。淋洗前,2种土壤中Pb主要以碳酸盐结合态及残渣态形式存在,土壤A中两者所占比例分别为44.02%和34.49%,土壤B中两者所占比例分别为50.14%和30.48%(图4)。2种土壤中Cd主要以残渣态、碳酸盐结合态和可交换态形式存在,土壤A中三者所占比例分别为28.97%、28.43%和25.12%,土壤B中三者所占比例分别为31.14%、27.62%和22.43%(图4)。供试土壤中Cd的可交换态比例明显高于Pb,这是4种材料对Cd的去除率更高的重要原因。可交换态重金属是最容易去除的形态,而有机态和残渣态重金属则难以去除^[21]。

本研究中纯水对土壤中2种重金属的淋洗去除率不到2%,表明淋洗前土壤中游离态重金属较少。经过植物材料浸提液淋洗后,土壤中Pb和Cd的各形态组分发生改变和再分配现象。土壤中可交换态、碳酸盐结合态Pb和Cd含量下降明显,4种材料淋洗后土壤中可交换态Pb和Cd含量分别比淋洗前降低24.61%~46.33%和66.70%~82.65%,碳酸盐结合态Pb和Cd含量分别比淋洗前降低8.07%~18.74%和53.91%~83.32%,而残渣态及有机态含量变化不大(图4)。这些结果表明,植物材料可有效去除土壤中结合较弱、易迁移转化、易被生物利用的活性态Pb和Cd,但对不易被生物利用且不易迁移转化的铁锰氧化物结合态、活性较差的有机结合态及不能被生物利用的残渣态的去除能力有限。植物浸提液淋洗后2种土壤中Pb和Cd趋于稳定,移动性降低。

3 结论

(1)驳骨丹、茵陈蒿、假酸浆和紫茎泽兰4种植物淋洗剂对Pb和Cd污染土壤有一定的去除效果,对2种土壤中Cd的去除率均表现为驳骨丹>茵陈蒿>紫茎泽兰>假酸浆,对Pb的去除率为驳骨丹>假酸浆>紫茎泽兰>茵陈蒿。驳骨丹是4种材料中的最优淋

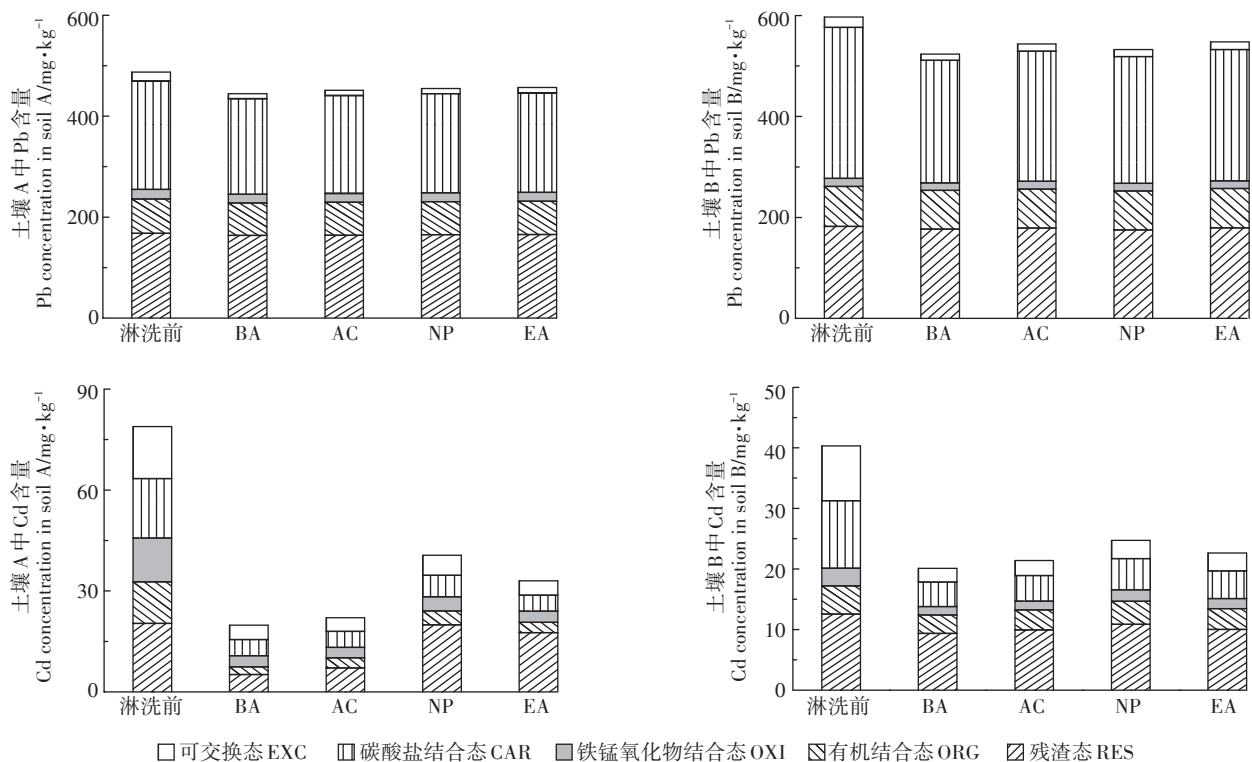


图4 淋洗前后土壤不同形态Pb和Cd含量变化

Figure 4 Pb and Cd fraction concentrations before and after soil washing

洗材料。

(2)土壤Pb和Cd的去除率在总体上随淋洗剂投加量的增加呈上升趋势,随pH的增加呈下降趋势,而淋洗时间对2种重金属的去除率影响较为复杂。综合考虑淋洗成本及去除效率,在单因素试验条件下选择淋洗剂投加量 $70\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH2.5和淋洗时间0.25 h作为最佳淋洗条件。

参考文献:

- [1] Li Z, Ma Z, Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469:843–853.
- [2] Duan Q, Lee J, Liu Y, et al. Distribution of heavy metal pollution in surface soil samples in China: A graphical review[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 97(3):303–309.
- [3] 王 美, 李书田. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(2):466–480.
WANG Mei, LI Shu-tian. Heavy metals in fertilizers and effect of the fertilization on heavy metal accumulation in soils and crops[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2014, 20(2):466–480.
- [4] Ning C, Gao P, Wang B, et al. Impacts of chemical fertilizer reduction and organic amendments supplementation on soil nutrient, enzyme activity and heavy metal content[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2017, 16(8):1819–1831.
- [5] 杨 璐, 张 智, 李余杰, 等. 西南地区典型农田土壤中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性研究[J]. 土壤通报, 2018, 49(4):985–992.
YANG Lu, ZHANG Zhi, LI Yu-jie, et al. Adsorption characteristics of Cd^{2+} and Pb^{2+} in typical agricultural soils in the southwest of China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(4):985–992.
- [6] Xiao Q, Zong Y T, Lu S G. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, northeast China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 120:377–385.
- [7] Tóth G, Hermann T, Da Silva M R, et al. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety[J]. *Environment International*, 2016, 88:299–309.
- [8] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7):1441–1453.
CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7):1441–1453.
- [9] Rosestolato D, Bagatin R, Ferro S. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264:16–23.
- [10] 王雨涵, 陈冬月, 江志勇, 等. EDTA强化盐生植物修复Pb、Cd和盐渍化复合污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(9):1866–1874.
WANG Yu-han, CHEN Dong-yue, JIANG Zhi-yong, et al. Phytoremediation of the soil contaminated by Pb, Cd and secondary salinization with the enhancement of EDTA[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9):1866–1874.
- [11] 李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30(3):596–602.
LI Yu-shuang, HU Xiao-jun, SUN Tie-heng, et al. Soil washing/flushing of contaminated soil: A review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(3):596–602.
- [12] Ferraro A, Fabbicino M, Hullebusch E D, et al. Effect of soil/contamination characteristics and process operational conditions on aminopolycarboxylates enhanced soil washing for heavy metals removal: A review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-technology*, 2016, 15(1):111–145.
- [13] Ye M Y, Yan P F, Sun S Y, et al. Bioleaching combined brine leaching of heavy metals from lead-zinc mine tailings: Transformations during the leaching process[J]. *Chemosphere*, 2016, 168:1115–1125.
- [14] 刘 磊, 胡少平, 陈英旭, 等. 淋洗法修复化工厂遗留地重金属污染土壤的可行性[J]. 应用生态学报, 2010, 21(6):1537–1541.
LIU Lei, HU Shao-ping, CHEN Ying-xu, et al. Feasibility of washing as a remediation technology for the heavy metals-polluted soils left by chemical plant[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(6):1537–1541.
- [15] 黄益宗, 郝晓伟, 雷 鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3):409–417.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):409–417.
- [16] 李秀悌, 顾圣喆, 郑文杰, 等. 重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(增刊2):203–208.
LI Xiu-ti, GU Sheng-xiao, ZHENG Wen-jie, et al. Remediation technologies of soil contaminated by heavy metals: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(Suppl2):203–208.
- [17] 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.
- [18] Barka N, Abdennouri M, El Makhfouk M, et al. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(3):144–149.
- [19] 曹雅茹, 张世熔, 陈 月, 等. 铅锌矿区污染土壤的植物淋洗剂筛选研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(10):1921–1927.
CAO Ya-ru, ZHANG Shi-rong, CHEN Yue, et al. Screening of phytoelutents for contaminated soil in Pb-Zn mining area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(10):1921–1927.
- [20] Gusiati Z M, Klimiuk E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4):383–391.
- [21] 余春瑰, 张世熔, 姚 苹, 等. 四种生物质材料水浸提液淋洗Cd污染土壤及其废水处理研究[J]. 土壤, 2015, 47(6):1132–1138.

- YU Chun-gui, ZHANG Shi-rong, YAO Ping, et al. Cadmium contaminated soil washing by leaching liquid of four biomass materials and their wastewater treatment[J]. *Soils*, 2015, 47(6): 1132-1138.
- [22] Zou Z, Qiu R, Zhang W, et al. The study of operating variables in soil washing with EDTA[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 229-236.
- [23] Witek-krowiak A, Szafran R G, Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent[J]. *Desalination*, 2011, 265(1): 126-134.
- [24] 周晨颖, 徐小逊, 杨 燕, 等. 3种植物水浸提液对工业园区污水处理厂污泥中重金属的淋洗效果[J]. 环境工程学报, 2018, 12(11): 3221-3233.
- ZHOU Chen-ying, XU Xiao-xun, YANG Yan, et al. Leaching of heavy metals from sewage treatment plant sludge in industrial park by three washing agents extracted from plant materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(11): 3221-3233.
- [25] Cao Y, Zhang S, Wang G, et al. Removal of Pb, Zn, and Cd from contaminated soil by new washing agent from plant material[J]. *Environment Science and Pollution Research*, 2017, 24: 8525-8533.
- [26] 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.
- [27] Wang G, Zhang S, Xu X, et al. Efficiency of nanoscale zero-valent iron on the enhanced low molecular weight organic acid removal Pb from contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 617-624.
- [28] Feng C, Zhang S, Li L, et al. Feasibility of four wastes to remove heavy metals from contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 258-265.
- [29] 李 尤, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 鼠李糖脂淋洗修复重金属污染土壤的工艺条件优化研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(7): 1287-1292.
- LI You, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, et al. Optimization of technological conditions for remediation of heavy metal contaminated soil by rhamnolipid washing[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(7): 1287-1292.
- [30] 冯 静, 张增强, 李 念, 等. 铅锌厂重金属污染土壤的螯合剂淋洗修复及其应用[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11): 5617-5625.
- FENG Jing, ZHANG Zeng-qiang, LI Nian, et al. Washing of heavy metal contaminated soil around a lead-zinc smelter by several chelating agents and the leached soil utilization[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(11): 5617-5625.
- [31] 梁金利, 蔡焕兴, 段雪梅, 等. 有机酸土柱淋洗法修复重金属污染土壤[J]. 环境工程学报, 2012, 9(9): 3339-3343.
- LIANG Jin-li, CAI Huan-xing, DUAN Xue-mei, et al. Remediation of heavy metal-polluted soils using organic acid washing[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 9(9): 3339-3343.
- [32] Ho H H, Swennen R, Cappuyns V, 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.
- [33] 孟 龙, 张世熔, 王贵胤, 等. 四种生物质材料水浸提液对锌污染土壤的淋洗效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(4): 1152-1156.
- MENG Long, ZHANG Shi-rong, WANG Gui-yin, et al. Removal efficiency of Zn from contaminated soil by water extract of four types of biological materials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(4): 1152-1156.
- [34] Kulikowska D, Gusiatin Z M, Kierklo 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.