

四种生物质材料水浸提液淋洗镉污染土壤及其废水处理研究^①

余春瑰^{1,2}, 张世熔^{1,3*}, 姚 苹^{2,3}, 王贵胤^{2,3}, 陈 月^{1,2}

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

摘 要: 采用八角金盘、枳椇子、空心莲子草和赤胫散 4 种生物质材料的水浸提液进行 Cd 污染土壤的批量淋洗试验, 结果表明: 4 种生物质材料浸提液对污染土壤中的 Cd 均有一定去除作用, 且差异显著($P < 0.05$)。4 种材料的 Cd 淋洗率随其浸提液浓度的增加呈对数、幂函数或倒数变化; 赤胫散的 Cd 淋洗率随淋洗液 pH 增加呈线性上升, 而其余 3 种生物质材料 Cd 淋洗率则随淋洗液 pH 增加呈线性、倒数或幂函数下降。[0]时间和淋洗量的关系以二级动力学模型($R^2 > 0.994$)和 Elovich 方程($R^2 > 0.803$)拟合效果较优。液土比增加能够促进 Cd 的淋洗。淋洗 3 次后, 八角金盘、枳椇子、空心莲子草和赤胫散的 Cd 累积淋洗率分别达到 78.31%、53.88%、47.59% 和 27.98%。此外, 采用 4 种生物质材料浸提液淋洗后, 土壤可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd 含量显著降低($P < 0.05$), 土壤钾素含量略有增加, 其他养分及有机质则下降。浸提残渣能够有效吸附淋洗废水中的 Cd, 用其处理后的废水达到国家排放标准。由此, 兼顾 Cd 的淋洗率及对土壤性质的影响, 八角金盘是一种修复 Cd 污染土壤的潜力材料。

关键词: 镉; 淋洗; 生物质材料; 八角金盘; 浓度; 二级动力学方程

中图分类号: X53

近年来, 随着采矿、冶金、电镀等人类活动加剧, 释放到土壤中的重金属日益增多, 土壤污染越来越严重^[1]。镉(Cd)因其易于在土壤中累积且生物毒性强而成为土壤重金属污染中最受关注的元素之一^[2], 其污染土壤修复问题亟待解决^[1]。迄今, 该类污染土壤的修复主要采用填埋、钝化、电动修复、土壤淋洗和植物修复等技术^[3-5]。其中, 土壤淋洗技术因其修复时间短、去除重金属较彻底等优点, 已成为土壤重金属污染修复的主要技术之一^[5]。目前, 用于土壤淋洗修复的淋洗剂主要包括无机淋洗剂、表面活性剂和螯合剂等^[1]。其中, CaCl_2 和 KCl 等无机淋洗剂能有效淋洗污染土壤中的 Cd^[6], 但其残留 Cl^- 易造成土壤盐渍化^[7]; 表面活性剂如皂角苷^[8]等在浓度为 3 750 mg/L 时可淋洗土壤 87.7% 的 Cd, 且二次污染风险小, 但其因生产程序复杂和成本较高而难以推广^[9]。螯合剂如 EDTA 对污染土壤的 Cd 有较高的淋洗率^[10], 但生物降解性差, 易对土壤造成二次污染^[11]。因此, 亟需寻找一种制备程序简单、成本低且环境友好的新型淋洗剂。

生物质材料具有成本低、来源广泛和环境友好等优点^[12], 近年来开始受到广泛关注。研究表明, 大

部分生物质材料中含有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_4^{2-}$ 、 $-\text{PO}_4^{2-}$ 等可与重金属离子螯合的活性基团^[13-14], 因而能将重金属从土壤中解吸出来。孟龙等^[15]研究表明洋铁酸模、淡竹叶、油菜花和枫杨的水浸提液能够有效淋洗污染土壤中的 Zn。黄壤是四川西部有色金属矿区分布较多的土壤类型之一, 因质地黏重而易受 Cd 等重金属污染。然而, 鲜见 Cd 污染黄壤的生物质材料淋洗研究报道。八角金盘是一种广泛种植的园林观赏植物, 而枳椇子、空心莲子草和赤胫散均为分布广泛、生物量较大的植物。因此, 本研究拟采用生物质材料八角金盘(*Fatsia japonica*, FJ)、枳椇子(*Hovenia acerba*, HA)、空心莲子草(*Alternanthera philoxeroides*, AP)和赤胫散(*Polygonum runcinatum*, PR)等作为材料研究其水浸提液对污染黄壤中 Cd 的淋洗率及对土壤性质的影响, 以为寻找成本低且环境友好的 Cd 污染土壤修复技术提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤的准备

土壤采集: 供试土壤为黄壤, 采自四川省雅安市

基金项目: 四川省科技支撑计划项目(2014NZ0044)资助。

* 通讯作者(rsz01@163.com)

作者简介: 余春瑰(1990—), 女, 四川泸州人, 硕士研究生。主要从事土壤污染修复研究。E-mail: ycg20126703@163.com

沙坪村(29°29'~29°31' N, 102°24'~102°27' E)。其砂粒、粉粒和黏粒的比例分别为 31.17%、17.23% 和 51.60%。剔除碎石、杂草等异物,自然风干,过 2 mm 尼龙筛,混合均匀后存放在封口袋中,备用。

土样污染:将过 2 mm 筛的风干土壤浸入到一定浓度的 CdCl_2 溶液中,常温下振荡 24 h,静置过夜后倒去清液,使其充分混合并去掉 Cd 可游离态部分。在自然状态下风干陈化 180 天,期间每隔 15 天左右搅拌 1 次,保证土壤污染均匀。风干土样碾磨成粉末状过 2 mm 尼龙筛,混匀后存放在封口袋中备用。使用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消煮,经原子吸收分光光度仪(AAS)测定试验黄壤中 Cd 的全量为 23.01 mg/kg。

1.2 淋洗剂的制备

从野外收集八角金盘叶(FJ)、枳椇子(HA)、空心莲子草(AP)和赤胫散(PR)。用蒸馏水反复冲洗,放置于 45°C 的烘箱中烘干。然后用小型粉碎机磨碎,过筛(2 mm),保存在封口袋中备用。

按照每 100 ml 蒸馏水中加入 0.1、1.5、2.5、3.5、5.0、7.0 和 10.0 g 生物质材料的比例,将不同质量的 4 种材料分别加入蒸馏水制成 1、15、25、35、50、70 和 100 g/L 7 种浓度的混合液。然后在室温下振荡浸提 8 h (200 r/min),静置 1 h 后过滤,制得不同试验浓度的淋洗液。

1.3 镉淋洗试验

1.3.1 淋洗液浓度 取每种材料的 7 种浓度(1、15、25、35、50、70 和 100 g/L)的浸提液各 50.00 ml,按液土比 10:1 加入到 5.00 g 污染黄壤中;将溶液 pH 调至 4.00,振荡淋洗 1 h (25°C, 240 r/min);以 4 000 r/min 的速率离心 5 min 后过微孔滤膜(0.45 μm),淋洗液中 Cd 含量用原子吸收分光光度仪(AAS)测定。设置蒸馏水对照试验,每个处理设置重复 3 次。

1.3.2 淋洗液 pH 选取上一步试验中浓度为 35 g/L 的每种材料的浸提液 50.00 ml,分别加入到 5.00 g 污染土壤中。由于过酸、过碱的淋洗环境会改变土壤基质,本研究将溶液 pH 分别调至 4.00、5.00、6.00、7.00、8.00 和 9.00。振荡淋洗 1 h 后同 1.3.1 中离心、过滤膜并测定 Cd 含量。每个处理设置重复 3 次。

1.3.3 淋洗时间 取 5.00 g 污染黄壤加入浓度为 35 g/L 的 4 种材料的浸提液各 50.00 ml,调节 pH 至 4.00,分别振荡 1/6、1/2、1、2、4、10 和 24 h,然后同上离心、过滤膜并测定 Cd 含量。每个处理设置重复 3 次。

1.3.4 液土比 将 4 种材料浸提液分别按液土比 5:1、10:1、20:1 和 30:1 加入到 5.00 g 污染黄

壤中,其他因素参照上述试验中较优值,即浓度 35 g/L, pH 4.00,时间 1 h。然后同上离心、过滤膜并测定 Cd 含量。每个处理设置重复 3 次。

1.3.5 连续淋洗 取单次淋洗筛选的较优值,即浓度为 35 g/L, pH 4.00,时间为 1 h,液土比 10:1,将 4 种材料浸提液加入到 5.00 g 污染黄壤中振荡淋洗,以 4 000 r/min 的速率离心 5 min 后过滤,收集滤液测定。然后向淋洗后的土壤中分别加入相同浓度、相同体积的 4 种材料浸提液,再次振荡淋洗。重复以上操作,每次振荡 1 h,共振荡 3 次。用原子吸收分光光度仪(AAS)分别测定每次淋洗后液体中的 Cd 含量。每个处理设置重复 3 次。

1.4 土壤镉形态分级

将在“浓度 35 g/L, pH 4.00,时间 1 h,液土比 10:1”条件下淋洗的土壤自然风干,然后用 Tessier 五步提取法^[16]分别提取淋洗前后土壤中可交换态(EXC)、碳酸盐结合态(CAR)和铁锰氧化物结合态(OXI)、有机态(ORG)和残余态(RES)Cd,用原子吸收分光光度仪(AAS)测定不同形态的 Cd 含量。每个处理设置重复 3 次。

1.5 土壤性质测定

土壤有机质用重铬酸钾容量法-外加热法测定^[17];土壤 pH 用 PHSJ-3F 型酸度计测定;土壤颗粒组成用比重计法测定;土壤全氮用半微量开式法测定;土壤全磷用氢氧化钠熔融-钼锑抗比色法测定;全钾则用氢氧化钠熔融-火焰光度法测定;土壤速效养分碱解氮测定采用碱解扩散法;速效磷用 $\text{NH}_4\text{F-HCl}$ 法测定;速效钾则用 NH_4OAc 浸提-火焰光度法测定。

1.6 淋洗废水处理

将八角金盘叶(FJ)、枳椇子(HA)、空心莲子草(AP)和赤胫散(PR) 4 种材料浸提后的残渣自然风干,粉碎过 1 mm 尼龙筛后作为吸附材料。按液固比 20:1 将其分别加入到与之对应的 4 种材料淋洗后的废水中,调节 pH 4.00,振荡 2 h 后离心过滤膜,在原子吸收分光光度仪(AAS)上测定 Cd 含量。每个处理设置重复 3 次。

1.7 数据处理

用 SPSS 17.0 对数据进行单因素方差分析和回归分析,平均值显著差异检验采用最小显著差数法(LSD, $P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 淋洗条件对镉淋洗率的影响

2.1.1 淋洗剂浓度 淋洗剂浓度是影响重金属去

除率的重要因子^[10]，也是土壤淋洗试验中首要考虑的因素。随着八角金盘、枳椇子、空心莲子草和赤胫散 4 种淋洗剂浓度的增加，其 Cd 的淋洗率分别呈对数、幂函数、倒数和幂函数曲线提高($P < 0.00$)，即先快速增加然后缓慢增长(表 1)。当淋洗剂浓度从 1 g/L 增加到 35 g/L 时，4 种材料的 Cd 淋洗率分别提升了 39.89%、14.25%、14.74%和 7.35%(图 1A)。然而，当淋洗剂浓度从 35 g/L 增加到 100 g/L 时，其淋洗率仅缓慢增加。因此，本研究采用 35 g/L 作为其他因子试验的淋洗剂浓度。

2.1.2 淋洗液 pH 淋洗液 pH 能影响土壤 Cd 的淋洗率^[10]。随着淋洗液 pH 的增加，八角金盘、枳椇子和空心莲子草 3 种材料对 Cd 的淋洗率分别呈线性、倒数和幂函数下降变化(表 1, $P < 0.00$)，而赤胫散对土壤中 Cd 的淋洗率则随淋洗液 pH 的增加呈线性增大变化。

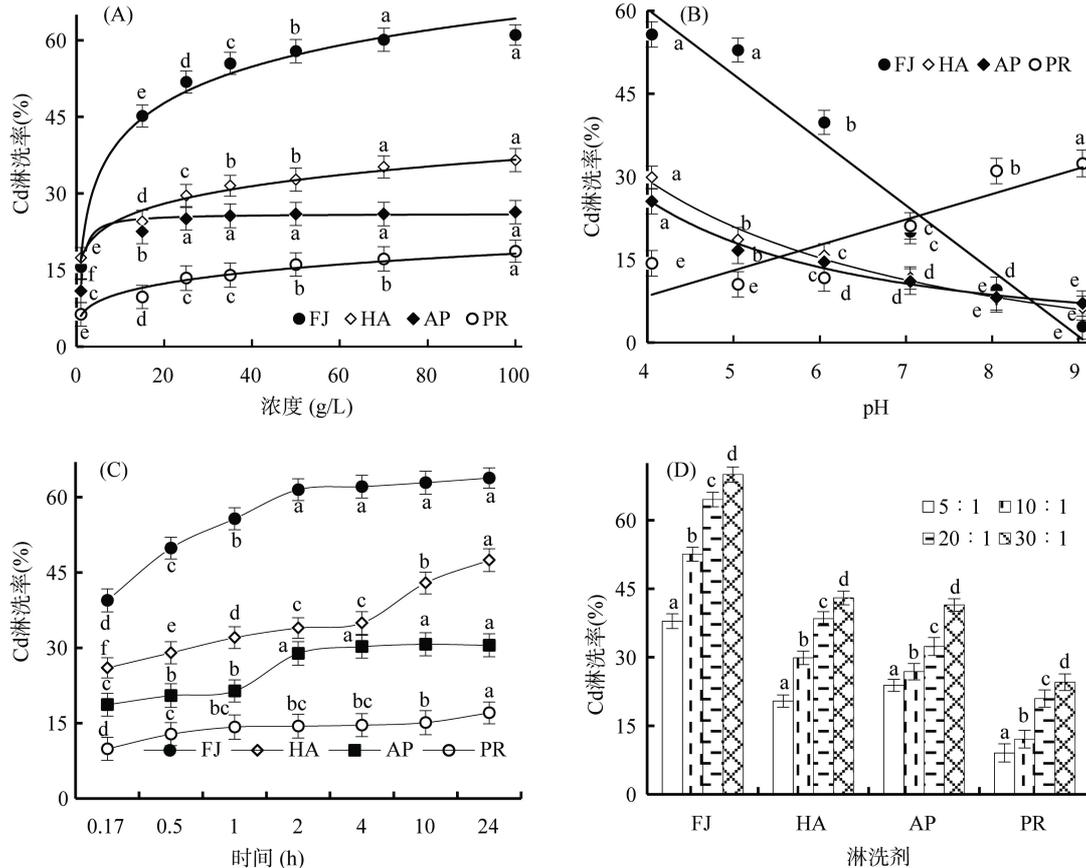
在 pH 4 时，八角金盘、枳椇子和空心莲子草的 Cd 淋洗率最大，分别为 55.72%、29.88% 和 25.52%；而赤胫散则在 pH 9 时淋洗率达到最大(32.38%)。表明八角金盘、枳椇子和空心莲子草 3 种材料在酸性条件下对土壤 Cd 有较高的淋洗率，而赤胫散更适合在

碱性条件下淋洗土壤 Cd。八角金盘、枳椇子和空心莲子草 3 种材料含有植物甾醇类、有机酸、黄酮类和三萜类成分^[18-20]，在酸性条件下通过解离 H^+ 促进与土壤胶体上 Cd^{2+} 的交换作用^[10]，从而使 Cd^{2+} 进入淋洗液；且酸性条件下碳酸盐结合态 Cd 易于溶解，进而增强淋洗率^[21]。赤胫散则因含蒽醌、萜类、甾类和苷类等有机成分^[22]，其官能团易在碱性条件下解离而促进淋洗。

表 1 浓度、pH 分别与淋洗率的关系建模
Table 1 Fitting models between concentration, solution pH and removal efficiency

试验因子	淋洗剂	方程	R^2	P
浓度	FJ	$y=10.303\ln(x)+16.833$	0.983	0.00
	HA	$y=16.983x^{0.167}$	0.964	0.00
	AP	$y=-26.030-15.203/x$	0.991	0.00
	PR	$y=5.982x^{0.2415}$	0.940	0.00
pH	FJ	$y=-11.822x+106.996$	0.959	0.00
	HA	$y=-12.501+165.619/x$	0.976	0.00
	AP	$y=222.056x^{-1.566}$	0.975	0.00
	PR	$y=4.573x-9.713$	0.782	0.00

注：FJ，八角金盘；HA，枳椇子；AP，空心莲子草；PR，赤胫散。



(图中不同小写字母表示数据间差异显著 ($P < 0.05$))

图 1 4 种材料不同浓度、pH、时间和液土比对污染黄壤中 Cd 的淋洗率的影响

Fig. 1 Effects of four materials with different concentration, pH, contact time and liquid to soil rate on Cd removal efficiency from contaminated yellow soil

2.1.3 淋洗时间 淋洗时间是影响土壤淋洗率高低的重要因素之一^[10]。随淋洗时间增加,八角金盘、空心莲子草和赤胫散 3 种材料的 Cd 淋洗率均呈现先迅速上升,后趋于平缓的变化趋势(图 1C);而枳椇子的 Cd 淋洗率则随淋洗时间的增加而提高。淋洗时间为 1 h 时,八角金盘、空心莲子草和赤胫散 3 种材料的 Cd 淋洗率分别达到 55.72%、21.42% 和 14.24%;但继续增加淋洗时间至 24 h,3 种材料的淋洗率提升仅为 2.86%~9.09%。这表明土壤胶体上 Cd 的解吸可以分为两个过程:快速反应过程(<1 h)和缓慢解吸过程(1~24 h),而枳椇子的 Cd 淋洗率在试验范围内呈上升变化。因此,综合考虑

淋洗率和成本,本研究选择 1 h 作为后续试验的反应时间。

进一步探索淋洗时间与 Cd 淋洗量之间变化的关系,本文分别采用 Elovich 方程、双常数方程、抛物线方程、一级反应动力学方程和二级反应动力学方程进行建模拟合时间和淋洗量的关系。结果表明,拟合模型均达极显著水平(表 2, $P < 0.00$),二级反应动力学方程和 Elovich 方程的拟合效果要优于其余 3 种模型。其中,二级动力学模型的拟合优度最高($R^2 > 0.99$),表明淋洗率主要与淋洗剂和金属离子间的共价键力相关^[23]。因此,生物质材料淋洗污染土壤中 Cd 的过程是一个复杂的化学过程。

表 2 淋洗时间与 Cd 淋洗量间的关系建模
Table 2 Fitting equations between contact time and removal amount

淋洗剂	Elovich 方程			二级动力学方程		
	表达式	R^2	P	表达式	R^2	P
FJ	$q_t = 1.220 + 0.109 \ln t$	0.813	0.00	$t/q_t = 0.089 + 0.678t$	0.999	0.00
HA	$q_t = 0.740 + 0.105 \ln t$	0.922	0.00	$t/q_t = 0.719 + 0.867t$	0.994	0.00
AP	$q_t = 0.547 + 0.066 \ln t$	0.814	0.00	$t/q_t = 0.266 + 1.410t$	0.999	0.00
PR	$q_t = 0.302 + 0.028 \ln t$	0.803	0.00	$t/q_t = 1.027 + 2.550t$	0.996	0.00

2.1.4 液土比 合适的液土比不仅能提高土壤中重金属的淋洗率,还能降低淋洗过程对土壤的影响^[10]。随着液土比从 5:1 增加到 30:1,八角金盘、枳椇子、空心莲子草和赤胫散 4 种材料的 Cd 淋洗率均显著提高(图 1D, $P < 0.05$)。在液土比 30:1 时,其 Cd 淋洗率达到最大,分别为 69.98%、43.01%、43.45% 和 24.53%。这是因为液土比的增加实际上是淋洗剂用量的增加,从而增强了其交换能力和络合能力^[24],使吸附在土壤表面的 Cd 更容易解吸。

2.1.5 连续淋洗 淋洗次数的增加会增大淋洗率(图 2, $P < 0.05$)。淋洗 3 次时,八角金盘、枳椇子、空心莲子草和赤胫散 4 种材料对 Cd 的淋洗率分别达到 78.31%、53.88%、47.59% 和 27.98%。新淋洗液的加入会引起离子浓度的变化,进而促进 Cd 的解吸^[10]。4 种材料的单次 Cd 淋洗率随淋洗次数的增加而降低(图 2, $P < 0.05$),这是因为第 1 h 为快速解吸过程,第 1 次淋洗时就去除了较多的可交换态 Cd^[5]。

2.2 淋洗前后土壤镉形态的变化

研究淋洗前后土壤不同形态 Cd 含量变化对于分析淋洗率的高低具有重要意义^[1]。水溶态 Cd 是土壤 Cd 的形态之一,本研究中蒸馏水对污染土壤中 Cd 的淋洗率仅有 2%,表明淋洗前土壤中游离态 Cd 含量非常低。淋洗后,土壤中的可交换态(EXC)、碳酸

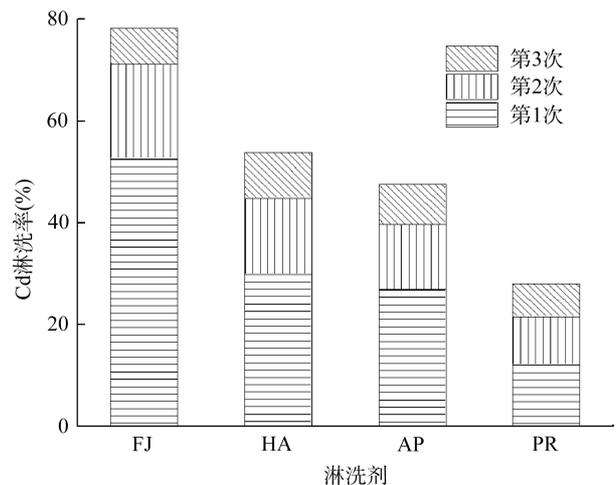
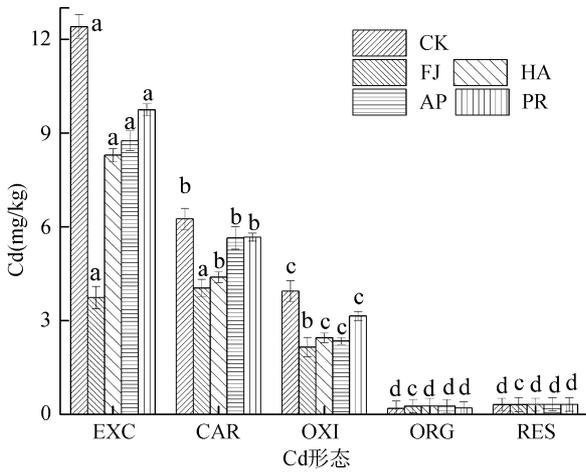


图 2 淋洗次数对 Cd 的淋洗率的影响
Fig. 2 Effect of washing times on Cd removal

盐结合态(CAR)和铁锰氧化物结合态(OXI) Cd 含量都显著下降,有机态 Cd (ORG)和残余态 Cd (RES)变化不大(图 3)。这是由不同形态 Cd 去除的难易程度决定的,一般来说,Cd 的可交换态最容易去除,而其有机态和残余态则不易去除^[5]。4 种材料中,八角金盘淋洗了较多的可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd,表明其对 Cd 有较强的淋洗能力。

2.3 淋洗前后土壤性质变化分析

污染土壤的修复在考虑重金属离子去除率的同时,还需要尽可能地降低淋洗对土壤生态功能的影



(EXC、CAR、OXI、ORG、RES 分别表示 Cd 的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和残余态)

图 3 淋洗前后土壤不同形态 Cd 含量变化

Fig. 3 Cd fraction concentrations before and after soil washing

表 3 不同材料淋洗前后土壤有机质及养分分析

Table 3 Soil prosperities before and after washed by various materials

淋洗剂	SOM(g/kg)	TN(g/kg)	TP(g/kg)	TK(g/kg)	AN(mg/kg)	AP(mg/kg)	AK(mg/kg)
CK	14.17 ± 0.5 a	1.44 ± 0.0 a	0.68 ± 0.0 b	13.25 ± 0.2 b	26.8 ± 0.4 a	9.7 ± 0.1 a	70.9 ± 0.7 b
FJ	11.66 ± 0.3 b	1.40 ± 0.0 ab	0.57 ± 0.0 a	14.94 ± 0.5 a	24.5 ± 0.2 b	7.9 ± 0.3 b	73.0 ± 0.0 ab
HA	11.83 ± 0.2 b	1.29 ± 0.0 b	0.57 ± 0.0 a	14.63 ± 0.3 a	24.1 ± 0.2 b	8.0 ± 0.6 b	72.1 ± 0.2 ab
AP	11.86 ± 0.2 b	1.30 ± 0.0 b	0.57 ± 0.0 a	14.99 ± 0.6 a	25.4 ± 0.1 ab	8.2 ± 0.4 b	72.8 ± 0.5 ab
AK	12.60 ± 0.3 b	1.27 ± 0.0 b	0.59 ± 0.0 a	14.62 ± 0.0 a	23.9 ± 0.6 b	7.8 ± 0.3 b	74.1 ± 0.9 a

注：表格数值为均值 ± 标准差；同列不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)；SOM 为土壤有机质，TN、TP、TK、AN、AP、AK 分别为全氮、全磷、全钾、碱解氮、速效磷和速效钾；CK 代表淋洗前的土壤。

表 4 吸附剂对淋洗废液中 Cd 的吸附效率

Table 4 Cd adsorption efficiencies by different adsorbents

吸附材料	废水 Cd 初浓度 (mg/L)	处理后废水 Cd 浓度(mg/L)	Cd 去除率 (%)
FJ	1.21	0.05	95.95 ± 0.08 ab
HA	0.63	0.04	92.91 ± 0.01 b
AP	0.5	0.00	98.61 ± 0.08 a
PR	0.13	0.00	92.99 ± 0.08 b

例，其淋洗废水中 Cd 含量为 1.21 mg/L，按液固比 20 : 1 可以去除 95.95% 的 Cd，表明浸提后的残渣是一种有效的含 Cd 废水吸附材料。本研究用淋洗液制备过程中产生的残渣吸附废水中的 Cd，实现了淋洗材料的循环高效利用。

3 结论

1) 4 种生物质材料水浸提液对污染黄壤中 Cd 的淋洗率随浓度和 pH 的增加呈线性、对数、幂函数或倒数变化，淋洗率随时间、液土比和淋洗次数的增加而增大。八角金盘、枳椇子、空心莲子草和赤胫散 4 种材料的最高淋洗率分别达 78.31%、53.88%、47.59%

响^[25]。因此，本研究分析了淋洗前后土壤的有机质和养分变化情况(表 3)。土壤淋洗后，有机质、全磷和速效磷下降幅度较大(11.08%~19.59%)；全氮和碱解氮下降幅度较小(<11.81%)。这是因为土壤淋洗过程会造成土壤养分的损失。然而，全钾和速效钾的含量均上升(幅度 1.69%~13.13%)，其中空心莲子草淋洗后的土壤钾素上升最显著，这是因为其含钾较丰富^[26]。本研究的淋洗剂是生物质材料，对土壤有机质及养分的影响较小，一定程度上能补充土壤钾素。

2.4 淋洗废水处理

淋洗修复产生的废水因含重金属离子不能直接排放，因此需要去除废水中的重金属离子^[13]。本研究利用浸提产生的残渣吸附淋洗废水。结果表明，4 种材料对废水中 Cd 的吸附率均大于 92%，其处理后的废水均达到了国家排放标准(表 4)。以八角金盘为

和 27.98%。

2) 生物质材料淋洗能显著降低土壤可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd 含量(P<0.05)，且对土壤有机质及养分的影响较小。

3) 生物质残渣能吸附废水中 92% 以上的 Cd，且均能达到排放标准。

4) 八角金盘的淋洗率最高(78.31%)，且对土壤有机质及养分的影响较小，是一种修复镉污染土壤的潜力材料。

参考文献：

[1] Li J, Xu Y. Immobilization of Cd in a paddy soil using moisture management and amendment[J]. Chemosphere, 2015, 122: 131-136

[2] Gupta UC, Gupta SC. Trace element toxicity relationships to crop production and livestock and human health implications for management[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1998, 29: 1 491-1 522

[3] Bian R, Joseph S, Cui L, Pan G, Li L, Liu X, Zhang A, Rutledge H, Wong S, Chia C, Marjo C, Gong B, Munroe P, Donne S. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated

- paddy field with biochar amendment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 272: 121–128
- [4] Annamalai S, Santhanam M, Sundaram M, Curras MP. Electrokinetic remediation of inorganic and organic pollutants in textile effluent contaminated agricultural soil[J]. Chemosphere, 2014, 117: 673–678
- [5] Ye M, Sun M, Liu Z, Ni N, Chen Y, Gu C, Kengara FO, Li H, Jiang X. Evaluation of enhanced soil washing process and phytoremediation with maize oil, carboxymethyl- β -cyclodextrin, and vetiver grass for the recovery of organochlorine pesticides and heavy metals from a pesticide factory site[J]. Journal of Environmental Management, 2014, 141: 161–168
- [6] 郭晓方, 胡启智, 卫泽斌, 吴启堂, 何秋生. 混合试剂在不同电解质条件下对土壤重金属淋洗效果的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(2): 173–177
- [7] 张鸣, 高天鹏, 朱彦荣, 杨彩玲, 霍彩霞. 民勤绿洲盐生草生境土壤盐分空间分布特征[J]. 土壤, 2014, 46(4): 756–760
- [8] Song S, Zhu L, Zhou W. Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant[J]. Environmental Pollution, 2008, 156: 1 368–1 370
- [9] Mao X, Jiang R, Xiao W, Yu J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 419–435
- [10] Zou Z, Qiu R, Zhang W, Dong H, Zhao Z, Zhang T, Wei X, Cai X. The study of operating variables in soil washing with EDTA[J]. Environmental Pollution, 2009, 157: 229–236
- [11] 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
- [12] Barka N, Abdennouri M, Makhfouk ME, Qourzal S. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1: 144–149
- [13] López-Mesas M, Navarrete ER, Carrillo F, Palet C. Bioseparation of Pb () and Cd () from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174: 9–17
- [14] Witek-Krowiak A, Szafran RG, Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent[J]. Desalination, 2011, 265: 126–134
- [15] 孟龙, 张世熔, 王贵胤, 姚苹, 徐小逊. 四种生物质材料水浸提液对镉污染土壤的淋洗效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(4): 1 152–1 156
- [16] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844–850
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 34–160
- [18] Ye X, Yu S, Lian X, Zhang Z. Quantitative determination of triterpenoid glycosides in *Fatsia japonica* Decne. & Planch. using high performance liquid chromatography[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2014, 88: 472–476
- [19] 李欢, 张德志. 枳椇属植物中的化学成分及提取技术研究进展[J]. 亚太传统医药, 2010, 6(11): 172–174
- [20] 李琼娅, 范文乾, 马卓, 刘焱文. 空心莲子草化学成分和药理活性研究进展[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(2): 334–335
- [21] Vandevivere P, Hammes F, Verstraete W, Feijtel T, Schowanek D. Metal decontamination of soil, sediment and sewage sludge by means of transition metal chelant [S,S]-EDDS [J]. Journal of Environment Engineering, 2001, 127(9): 802–811
- [22] 王开金, 张颖君, 杨崇仁. 蓼属植物的化学成分与生物活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2006(18): 151–164
- [23] Ozer A, Ozer D, Ekiz HI. The equilibrium and kinetic modelling of the biosorption of copper (II) ions on cladophora crispata[J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 2004, 10: 317–326
- [24] Fonseca B, Pazos M, Figueiredo H, Tavares T, Sanromán MA. Desorption kinetics of phenanthrene and lead from historically contaminated soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167: 84–90
- [25] Chen Y, Lin W, Lin Y, Liu C, Wang M. Remediation of lead-contaminated soil using dissolved organic carbon solutions prepared by wine-processing waste sludge[J]. Geoderma, 2014, 235/236: 233–239
- [26] 刘爱荣, 张远兵, 汪建飞, 杨久峰, 陈登科, 冯莹, 李刚. 空心莲子草不同部位含水量及无机离子的分布研究[J]. 中国农学通报, 2006, 22(7): 444–447

Cadmium Contaminated Soil Washing by Leaching Liquid of Four Biomass Materials and Their Wastewater Treatment

YU Chun-gui^{1,2}, ZHANG Shi-rong^{1,3*}, YAO Ping^{2,3}, WANG Gui-yin^{2,3}, CHEN Yue^{1,2}

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

Abstract: The leaching liquid of four biomass materials including *Fatsia japonica*, *Hovenia acerba*, *Alternanthera philoxeroides* and *Polygonum runcinatum* were investigated by batch soil washing experiments. Cd removal efficiencies of four biomass materials varied obviously, and their removal efficiencies increased consistent with logarithm, power function or multiplicative inverse with growing concentrations. From 4 to 9 of solution pH, the removal efficiency linearly increased for the *P. runcinatum*. However, it dropped in liner change, multiplicative inverse or power function respectively for the other three materials. Fitting data between contact time and removal amount were better curved the pseudo second order kinetics ($R^2 > 0.994$) and Elovich model ($R^2 > 0.803$). Liquid to soil ratio increment would improve the removal efficiency. The optimal removal efficiency reached 78.31%, 53.88%, 47.59% and 27.98% respectively when successive washed for three times. In addition, Cd fractions of exchangeable, carbonate and organic matter were decreased ($P < 0.05$). Except soil potassium slightly increased (1.69%–13.13%), other soil nutrients and soil organic matter were decreased by less than 19.59%. Additionally, residues after leaching could adsorb Cd from waste water which was accord with national wastewater emission standard. Therefore, considering both efficiency and influence on soil properties, *F. japonica* could be a promising Cd removal material.

Key words: Cadmium; Soil washing; Biomass material; *Fatsia japonica*; Concentration; Pseudo second-order kinetic