

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2024.05.027

何苏祺, 李正, 陈建学. 无患子联合 EDTA-2Na 协同洗脱高细粒土壤中 Pb 和 Cd. 土壤, 2024, 56(5): 1144–1150.

无患子联合 EDTA-2Na 协同洗脱高细粒土壤中 Pb 和 Cd^①

何苏祺, 李正, 陈建学

(福建龙净环保股份有限公司, 福建龙岩 364000)

摘要: 利用振荡淋洗试验探讨不同浓度的无患子(WHZ)和 EDTA-2Na 用量对重金属 Pb、Cd 的去除效果, 并选择合适的淋洗方式, 探究其最佳淋洗参数, 分析淋洗前后重金属形态变化。结果表明, “WHZ+EDTA-2Na” 淋洗参数中固液比为 1 : 3, 优选的用量为 EDTA-2Na 为 1 g, 无患子粗提液浓度为 5 g/L, 淋洗 2 h 对 Pb 和 Cd 的去除率分别达到 76.50% 和 73.40%。无患子粗提液联合低浓度 EDTA-2Na 复合淋洗效果均优于单独淋洗, 其中两者混合淋洗组合效果最好。形态分析结果表明, 复配淋洗剂对土壤中重金属 Cd 的可交换态和 Pb 的铁锰氧化物态有较好的洗脱效果。

关键词: 无患子粗提液; EDTA-2Na; Pb、Cd 污染土壤; 复配淋洗; 重金属形态分析

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Synergistic Elution of Pb and Cd from High Fine-grained Soil Using *Sapindus* Combined with EDTA-2Na

HE Suqi, LI Zheng, CHEN Jianxue

(Fujian Longking Co., Ltd., Longyan, Fujian 364000, China)

Abstract: The effects of different concentrations of *Sapindus* (WHZ) and EDTA-2Na on the removal of Pb and Cd were investigated by oscillatory leaching test, the suitable leaching method was selected, the best leaching parameters were explored, and the morphological changes of Pb and Cd before and after leaching were analyzed. The results showed that the solid-liquid ratio of “WHZ+EDTA-2Na” leaching parameters was 1:3, the optimal dosage was 1 g EDTA-2Na, the concentration of *Sapindus* crude extract was 5 g/L, and the removal rates of Cd and Pb reached 76.50% and 73.40%, respectively, after 2 h of leaching. The effect of *Sapindus* crude extract combined with low concentration EDTA-2Na was better than that of single leaching, and the combination of the two was the best. Form analysis showed that the complex eluent had a good elution effect on the exchangeable state of Cd and Fe-Mn oxide state of Pb in soil.

Key words: *Sapindus* crude extract; EDTA-2Na; Cd and Pb contaminated soil; Compound leaching; Morphological analysis of heavy metals

我国江浙沪、福建、湖南、东北地区土壤细粒含量高, 污染地层粉质黏土含量较高^[1]。研究表明黏/粉质土壤对重金属铅(Pb)和镉(Cd)具有强烈吸附作用, 其污染程度较其他质地土壤更为严重^[2]。由于高细粒含量土壤渗透性差, 阻碍了淋洗剂在土壤中的混合传质, 导致常规淋洗技术洗脱污染物效果不佳^[3], 目前主要通过物理粒径差异剥离出污染重的细粒土, 富载污染物的细颗粒土壤用填埋及电力等技术再处理, 最终实现污染土壤减量化^[4]。当土壤中细粒(黏/粉粒)粒径小于 0.074 mm 的含量占 25% 以上时(简

称高细粒土壤), 采用现有淋洗技术, 其运行成本大幅增加^[5]。因此, 通过筛选合适的高效淋洗剂, 提升对高细粒土壤的治理效果, 并增强技术适应性, 十分重要。

乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)是一种具有高效解吸土壤中重金属能力的淋洗剂, 但其存在难降解和易造成二次污染的痛点^[6], 限制了其应用。相关研究从环境友好的角度, 采用螯合剂与生物表面活性剂复合修复污染土壤, 以降低 EDTA-2Na 的用量^[7]。蒋煜峰等^[8]通过加入表面活性剂十二烷基硫酸钠可使

①基金项目: 福建龙净环保股份有限公司项目(201907)资助。

作者简介: 何苏祺(1993—), 男, 福建龙岩人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为土壤修复。E-mail: 783122086@qq.com

EDTA-2Na 对 Cd 和 Pb 的去除率分别提高 18.01% 和 32.40%；复配方式能够结合多种淋洗剂的优势，扩大应用范围。表面活性剂可以通过形成胶束、降低界面间张力、促进重金属污染物从土壤相向水相转移，从而提高 EDTA-2Na 对污染物的去除效果。由于高细粒污染土壤与淋洗液存在接触不充分的问题，加入表面活性剂则能够得到理想增溶和有效浸润土壤的效果。此外，无患子果皮中富含皂苷类物质，其亲水基团中含有羧基，浸提液对重金属具有一定的螯合作用^[9]，通过创新改良提取法进行浸提，以期获得更多的皂苷类物质，从而降低无患子原料的用量。高细粒土壤团聚体对 Pb、Cd 的吸附能力较强，利用机械搅拌的方式不易淋洗。常规淋洗技术^[10]无法实现土壤细粒(黏/粉粒)含量高于 25% 的土壤的处理效果要求，探索性采取无患子类表面活性剂改善土壤颗粒表面张力，使淋洗剂与土壤能更好地接触，同时利用无患子粗提液强化 EDTA-2Na，以期大大减少 EDTA-2Na 在实际工程中的用量，并能够降低重金属环境毒性。

本研究取高细粒含量的污染土壤作为试验对象，以振荡淋洗为研究手段，探讨不同因素(EDTA-2Na 用量、无患子浓度、淋洗时间、淋洗方式等)对土壤 Pb、Cd 的淋洗效果，并对单一 EDTA-2Na 及无患子粗提液+EDTA-2Na 复配淋洗剂对 Pb、Cd 淋洗进行金属形态分析，以期为淋洗剂工程应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及理化性质测定

供试土壤采自福建省某工业场地周边表层土壤(0~20 cm)。将采集的土壤自然风干后，挑拣出碎石、砂砾、植物残体等，研磨、过 2 mm 尼龙筛，混合均匀后存放于封口袋中，备用。

土壤理化性质测定^[11]：利用 pH 计测定土壤 pH(水土质量比=2.5:1)；采用筛分法测定土壤颗粒组成；重金属全量采用火焰原子吸收分光光度法测定。土壤重金属形态分析采用 Tessier 逐级提取法^[12]。供试土壤的重金属全量及基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤重金属全量和基本理化性质

pH	颗粒组成(g/kg)				重金属全量(mg/kg)	
	<0.075 mm 黏粉粒	0.075 ~ 0.25 mm 细砂砾	0.25 ~ 1 mm 粗砂砾	1 ~ 3 mm 石砾	Pb	Cd
6.08	399.7	250.5	77.3	246.2	527.1	46.89

1.2 无患子粗提液的制备

将无患子果皮烘干、粉碎，得到粒径<18 目的碎料。热解-酶法：准确称取 10 g 无患子粉末放入烧杯中，先 90 °C 热解 30 min，离心进行第一波上清液 A 提取；离心得到的残渣用蒸馏水作为溶剂以 1:10 固液比置于三口烧瓶中，加入 0.01 g 纤维素酶后 50 °C 恒温提取 3 h，将提取液 85 °C 灭酶后絮凝沉降^[13]，离心后取第二波上清液 B；A、B 液混合制得 100 g/L 的高浓度无患子粗提液(WHZ-100)；后用去离子水稀释分别制成不同质量浓度的无患子粗提液(WHZ-*x*；*x* 表示无患子粗提液的质量浓度，g/L)。普通水提法^[14]：称取 10 g 无患子粉末放入烧杯中，加入 100 mL 蒸馏水，50 °C 恒温提取 3 h，后离心取上清液。两种方法获得的提取液进行总皂苷含量检测。

1.3 无患子粗提物成分及理化特性表征

无患子粗提液蛋白质成分检测参照 GB 5009.5—2016 中凯氏定氮法^[15]；油脂(总脂肪)检测参照 GB 5009.6—2016 中的索式提取法^[16]；总糖成分检测参照 GB/T 30359—2013 中氧化还原法^[17]；多酚检测参照 T/AHFIA 005—2018 中的 Folin-Ciocalteu 试剂法分光光度法^[18]；三萜检测按照药典方法比色法^[19]；皂

苷和水不溶物检测参照 LY/T 3152—2019《无患子皂苷》^[20]；临界胶束浓度检测参考 GB/T 11276—2007《表面活性剂 临界胶束浓度的测定》^[21]；重金属全量分析采用火焰原子吸收分光光度计测定^[11]。

1.4 无患子粗提物 IR 表征

将热解-酶法提取的无患子提取液放置烘箱中 50 °C 干燥 24 h，得到的固体物和 KBr 粉末约 1:100 混合，在玛瑙研钵中研磨均匀后进行压片处理^[22]；采用傅里叶变换红外光谱仪对其进行官能团测定，扫描波长为 500~4 000 cm⁻¹，分辨率 4 cm⁻¹，扫描 40 次。

1.5 淋洗试验

1.5.1 不同 EDTA-2Na 用量优化试验 按照上述 1.2 制备方法配制 20 g/L 的无患子粗提液 WHZ-20，各取 150 mL WHZ-20 分别加入 EDTA-2Na 为 0.25、0.5、1、3、5 g，获得共 5 组淋洗剂，另取 150 mL 蒸馏水为对照组；将上述淋洗剂分别加入到 50 g 污染土壤中，在 25 °C 条件下搅拌 2 h 后以 4 000 r/min 离心 5 min；淋洗离心后的土样经干燥、研磨，测定 Pb、Cd 含量。

1.5.2 不同无患子原料用量优化试验 配制不同

质量浓度的 WHZ-*x*(1、3、5、7、10、20 g/L), 各取 150 mL WHZ-*x*, 分别加入 1 g EDTA-2Na, 获得共 6 组淋洗剂, 另取 150 mL 蒸馏水为对照组; 将上述淋洗剂分别加入到 50 g 污染土壤中, 在 25 °C 条件下搅拌 2 h 后以 4 000 r/min 离心 5 min; 淋洗离心后的土样经干燥、研磨, 测定 Pb、Cd 含量。

1.5.3 不同淋洗剂对污染土壤淋洗效果对比试验 配制单一 EDTA-2Na(1 g)、单一 EDTA-2Na(3 g)、WHZ-20+EDTA-2Na(3 g)、WHZ-5+EDTA-2Na(1 g) 共 4 组淋洗剂; 将上述淋洗剂各 150 mL 分别加入到 50 g 污染土壤中, 在 25 °C 条件下搅拌 2 h 后以 4 000 r/min 离心 5 min; 将淋洗离心后土样干燥、研磨, 测定 Pb、Cd 含量。

1.5.4 不同联合方式下淋洗效率的对比试验 先 EDTA-2Na+后 WHZ 顺序: 将 3 g EDTA-2Na 加入到 150 mL 水溶液中, 配制淋洗剂; 将淋洗剂加入到 50 g 污染土壤中, 在 25 °C 条件下搅拌 4 h 后以 4 000 r/min 离心 5 min, 淋洗离心后土样再次用 WHZ-20 淋洗 2 h, 之后分离得到的土样经干燥、研磨, 测定 Pb、

Cd 含量。先 WHZ+后 EDTA-2Na 顺序: 先 WHZ-20 淋洗 4 h, 后以 WHZ-20+EDTA-2Na(3 g) 淋洗剂淋洗 2 h, 具体用量、淋洗离心条件和离心后土样处理同上。

1.5.5 不同淋洗时间对污染土壤淋洗效果的对比试验 将 WHZ-5+EDTA-2Na(1 g) 淋洗剂 150 mL 加入到 50 g 污染土壤中, 在 25 °C 条件下搅拌不同时间(0.5、1、2、4、8、12、16、24 h)后以 4 000 r/min 离心 5 min, 淋洗离心后土样经干燥、研磨, 测定 Pb、Cd 含量。

1.6 数据处理

采用 SPSS 26.0 对试验数据进行统计以及单因素方差分析($P<0.05$); 图表均采用 Origin 6.0 制作完成。

2 结果与讨论

2.1 无患子粗提液成分表征及理化特性

根据表征结果(表 2)可知, 采用热解-酶法制备的无患子粗提液主要成分是总糖(739.27 g/kg); 其次为总三萜类皂苷(16.8 g/kg), 其比较容易变质, 故建议后续工程应用需采取低温或保质处理进行保存。

表 2 无患子粗提液成分表

材料	蛋白质(g/kg)	多酚(g/kg)	总糖(g/kg)	总三萜类皂苷(g/kg)	油脂(g/kg)
无患子粗提液	2.2	9.8	739.27	16.8	0.9

根据表 3 可知, 无患子粗提液主要为有机质(含量为 90%), 呈弱酸性($\text{pH}=4.9$), 这是由于糖苷水解的原因; 采用热解-酶法制备获得的总皂苷含量为 17.0 g/kg, 比普通水提法(9.1 g/kg)获得的总皂苷含量更高, 这表明通过创新改良提取法进行浸提, 获得了更多的皂苷类物质, 从而大大降低无患子原料的用量; 提取的无患子粗提液表面张力为 36.42 Mn/m, 临界胶束浓度为 220.84 mg/L, 是天然的非离子型表面活性剂^[23], 有较强的表面活性, 生物可降解力强, 对环境无污染无残留; 粗提液中含有微量重金属, 但对土壤的影响可忽略不计。

表 3 无患子粗提液特性表

指标	数值	指标	数值
pH	4.90	Pb(mg/kg)	0.49
表面张力(Mn/m)	36.42	Cd(mg/kg)	0.08
有机质(g/kg)	899	Cr(mg/kg)	0.73
水不溶物(g/kg)	55.0	As(mg/kg)	0.01
总皂苷含量(热解-酶法, g/kg)	17.0	Hg(mg/kg)	41.8
临界胶束浓度(mg/L)	220.84	总皂苷含量(普通水提法, g/kg)	9.1

2.2 IR 表征结果

如图 1 所示, 在 3 300~3 500 cm^{-1} 、1 100~1 000 cm^{-1} 都有很强的 -OH 吸收峰; 3 398 cm^{-1} 有一宽峰, 为醇类的 R-OH 与羧基中 -OH 的伸缩振动; 2 933 cm^{-1} 处是烷烃基团的伸缩振动; 1 604 cm^{-1} 为单烯烃的 C=C 伸缩振动峰; 1 722 cm^{-1} 对应 C=O 的伸缩振动峰; 1 380 cm^{-1} 处弯曲振动峰是脂肪族化合物和木质素中的 -CH₃ 基团和 C-H 特征峰; 1 049 cm^{-1} 波峰主

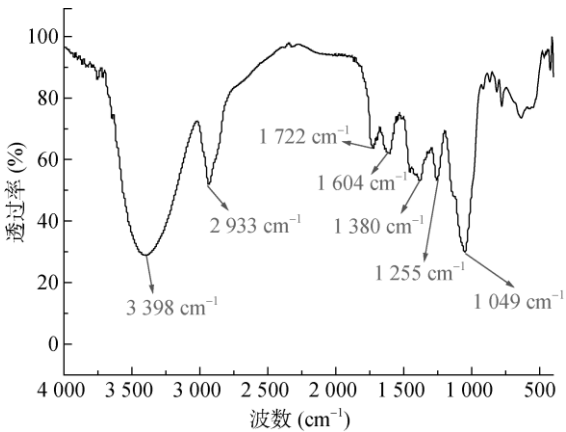
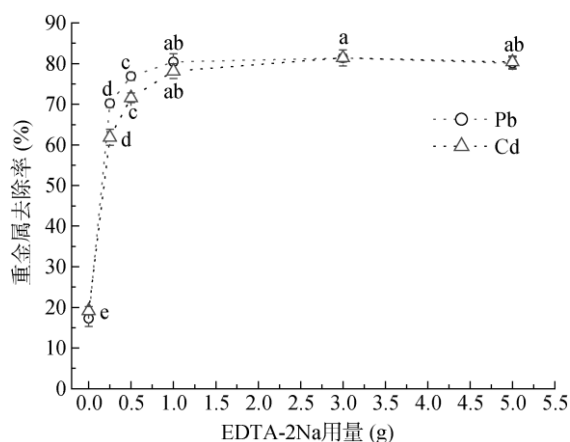


图 1 无患子粗提液红外光谱图

要是羧酸中 C—O 伸缩振动^[24]。结果表明, 此红外光谱符合无患子皂苷分子特征峰结构, 其亲水基团中含有羧基, 对重金属 Pb、Cd 具有一定的螯合作用^[25]。

2.3 不同 EDTA-2Na 用量及无患子质量浓度优化试验

由图 2 可知, 复配淋洗剂 WHZ-20+EDTA-2Na 随着 EDTA-2Na 的用量不断增加, Pb、Cd 去除率呈现逐渐提高的趋势。当 EDTA-2Na 用量为 1 g 时, 对重金属 Pb 的去除率为 80.39%, 对 Cd 的去除率为 78.16%; 继续增加用量, Pb、Cd 的去除率基本保持不变。虽然当 EDTA-2Na 用量为 3 g 时, 淋洗剂对重金属 Pb 的去除率为 81.37%、对 Cd 的去除率为 81.40%, 但从成本上考虑, 1 g 的添加量也能达到较好的效果。因此, 复配淋洗剂中 EDTA-2Na 的优选量为 1 g(每 50 g 土)。研究表明^[26], EDTA-2Na 对土壤中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 有很强的螯合能力, 能将 Pb、Cd 残渣态活化转换至水溶态及交换态等形态, 从而提升土壤中重金属的可迁移性。随着 EDTA-2Na 用量的增加, 混合溶液对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 淋洗量增幅变小, 可能是因为土壤中可参与螯合作用的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 逐渐变少, 同时存在其他阳离子参与螯合竞争, 降低了 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 淋洗效率^[27]; 另一种可能是高细粒土壤团聚体对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附能力较强, 导致土壤中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 无法与螯合剂发生螯合^[28]。



(图中小写字母不同表示同一重金属不同条件下去除率差异达 $P < 0.05$ 显著水平, 下同)

图2 不同 EDTA-2Na 用量对 Pb、Cd 的去除率

复配淋洗剂 WHZ- x +EDTA-2Na 随着无患子粗提液浓度增加, 其 Pb、Cd 去除率呈现逐渐提高的趋势(图 3)。当 WHZ 浓度为 5 g/L 时, 淋洗剂对重金属 Pb 的去除率为 76.50%、对 Cd 的去除率为 73.40%; WHZ 浓度达到 20 g/L 时, Pb、Cd 的去除率达到最

大, 分别为 80.39%、78.16%。可见, 在试验浓度范围内, WHZ 浓度为 20 g/L 对重金属的去除率最大, 但从实际成本考虑, 使用 WHZ-5 联合 EDTA-2Na 混合淋洗也具有较好的重金属淋洗效果。因此, 在实际场地应用时, 应选择 WHZ 浓度为 5 g/L。上述结果发现: EDTA-2Na 一定用量时, 随着无患子粗提液浓度的增加, 复配淋洗剂对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率也逐渐提高, 这是因为胶束可以很容易地分散污染物, 并降低表面张力来破坏高细粒含量土壤和重金属之间的黏附性^[29]。此外, 低浓度时, 单分子的皂苷易附着于土壤颗粒表面, 导致重金属的去除量较低, 当无患子皂苷浓度增大至超过其临界胶束浓度时, 皂苷分子会形成胶团, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 嵌入到胶团的单个皂苷分子之间, 无法被土壤颗粒重新吸附, 从而使 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 随胶团转移至土壤液相中^[30]。

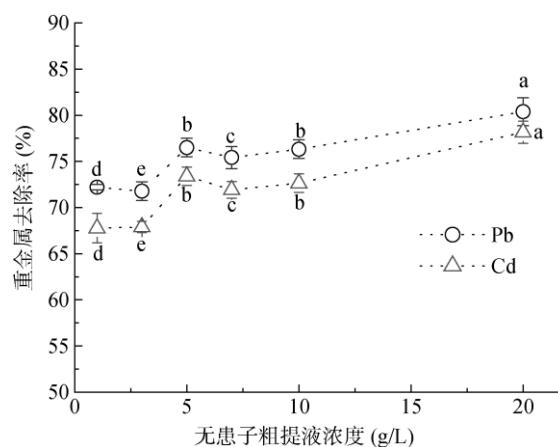
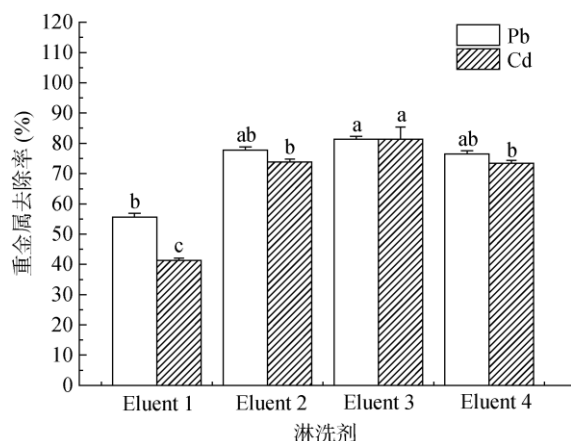


图3 不同无患子粗提液浓度对 Pb、Cd 的去除率

2.4 不同淋洗剂对重金属去除率的影响

由图 4 可知, 单一 EDTA-2Na(3 g) 淋洗剂对重金属 Pb 和 Cd 的去除率分别为 77.81% 和 73.80%; WHZ-20+EDTA-2Na(3 g) 对重金属 Pb 和 Cd 的去除率分别为 81.37% 和 81.40%; 由此可见, 无患子粗提液对重金属去除率有一定提升效果, 但提升效果有限, 主要是因为 EDTA-2Na(3 g) 使用量较大, 其去除重金属效果较好。此外, 单一 EDTA-2Na(1 g) 淋洗剂对重金属 Pb 和 Cd 的去除率分别为 55.30% 和 41.00%; 而 WHZ-5+EDTA-2Na(1 g) 对重金属 Pb 和 Cd 的去除率分别达到 76.50% 和 73.40%。可见, 当 EDTA-2Na 用量较小时, 无患子粗提液的加入对 Pb 和 Cd 的淋洗效果有较好的促进作用。一方面可能是由于无患子的胶束增溶作用, 促使被吸附的 Pb 和 Cd 离子释放^[31]; 另一方面, 无患子粗提液中含有有机酸物质, 包括酚类、氨基酸、葡萄糖酸等^[25], 此类

物质在淋洗过程中解离出 H^+ , 发挥酸解作用, 促进了土壤中酸溶态、氧化还原态 Pb 和 Cd 的析出, 进一步提高了 Pb 和 Cd 的去除率^[32]。因此, 综上可知, 无患子粗提液对低浓度 EDTA-2Na 有较好的提升效果, 两者表现出协同作用, 能极大减少 EDTA-2Na 的用量。



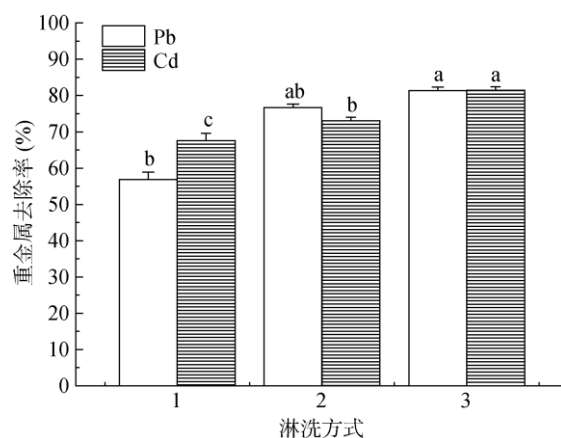
(Eluent 1: EDTA-2Na(1 g); Eluent 2: EDTA-2Na(3 g); Eluent 3: WHZ-20+EDTA-2Na(3 g); Eluent 4: WHZ-5+EDTA-2Na(1 g))

图 4 不同淋洗剂对 Pb、Cd 去除率的影响

2.5 不同联合淋洗方式对重金属去除率的影响

由图 5 可知, WHZ-20+EDTA-2Na(3 g) 同时混合淋洗的重金属去除效果(Pb: 80.39%、Cd: 78.16%) 优于先 WHZ-20 淋洗+后 EDTA-2Na 淋洗和先 EDTA-2Na 淋洗+后 WHZ-20 淋洗, 而先 EDTA-2Na 淋洗+后 WHZ-20 淋洗总体效率高于先 WHZ-20 淋洗+后 EDTA-2Na 淋洗。此外, 对比混合淋洗方式, 两种先后淋洗方式对土壤 Pb 的最高去除率分别下降了 24.51% 和 4.75%, 对 Cd 的最高去除率分别下降了 13.79% 和 8.34%。先利用 WHZ-20 淋洗后, 土壤中的易迁移态 Pb 和 Cd 被淋洗脱离土壤表面, 而难迁移态含量变化较小, 后用 EDTA-2Na 淋洗去除的重金属含量有限, 而 EDTA-2Na 淋洗后难迁移态仍然残留于土壤中; 此外, 也可能 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 被高细粒土壤重新吸附^[26], 导致总体去除效率较低。先加入 EDTA-2Na 使其与重金属 Pb 和 Cd 先行螯合, 同时将部分残渣态转换为易迁移态, 此时加入无患子粗提液会使土壤中剩余的易迁移态产生反应形成新的络合物。同时混合淋洗, 无患子进入土壤中后, 能够改变土壤固液界面性质, 使重金属脱离土壤颗粒进入到溶液中。此时, EDTA-2Na 优先与可溶性金属螯合, 在将部分残渣态转换过程中, 进入到溶液中的重金属离子又与无患子皂苷络合^[33], 然后跟随溶液被去除。结果表明, 混合淋洗方式能最大程度发挥两者的协同

作用以去除重金属, 故优选同时混合淋洗的方式。



(1: 先 WHZ-20 淋洗+后 EDTA-2Na 淋洗; 2: 先 EDTA-2Na 淋洗+后 WHZ-20 淋洗; 3: WHZ-20+EDTA-2Na 同时淋洗)

图 5 不同联合淋洗方式对 Pb、Cd 去除率的影响

2.6 不同淋洗时间对重金属去除率的影响

从图 6 可知, 淋洗时间从 0.5 h 延长到 2 h, 土壤中重金属的去除率逐渐提升, 当淋洗时间达到 2 h 时, WHZ-5+EDTA-2Na 对 Pb、Cd 的去除率分别为 76.50%、73.40%; 在淋洗时间为 2 ~ 8 h 区间, 土壤中重金属的去除率稍微降低, 淋洗 8 h 时 Pb、Cd 的去除率分别降低为 74.2%、70.1%; 在淋洗时间为 8 ~ 24 h 区间内去除率呈现上升趋势, 淋洗 12 h 时 Pb、Cd 的去除率分别为 75.81%、73.00%, 淋洗 16 h 时 Pb、Cd 的去除率分别为 78.30%、72.10%, 淋洗 24 h 时 Pb、Cd 的去除率分别为 79.39%、76.50%。在 0 ~ 2 h 区间内 Pb、Cd 去除率逐渐增大的原因可能是在污染土壤中加入复配淋洗剂, 其有效成分(皂苷)通过胶束作用^[30], 改变了土壤固液相的界面张力, 与可溶态 Pb、Cd 形成可溶性金属络合物; 同时由于螯合剂的存在, 使难于交换出来的部分可还原态和吸附在土壤固相的结合态 Pb 和 Cd 析出; 故无患子与 EDTA-2Na 的联合作用在淋洗前期(0 ~ 2 h)有效地去除了大部分可溶态 Pb、Cd 的量。在淋洗时间为 2 ~ 8 h 区间, 淋洗过程中随时间增加, 重金属 Pb、Cd 被土壤重新吸附, 导致去除率稍微降低。在淋洗时间为 8 ~ 24 h 区间内, 去除率又增长的原因是随着淋洗时间的延长, 重金属又从土壤固相中解吸出来, 而且其他难溶金属形态随接触时间增加逐渐释放, 导致重金属 Pb 和 Cd 的去除率缓慢提高。综上, 对比淋洗 2 h 与淋洗 16 h 的重金属去除率没有显著差异, 且在工程应用上 2 h 的淋洗时间更短更为经济, 因此可认为淋洗时间为 2 h 能达到较优去除效果。

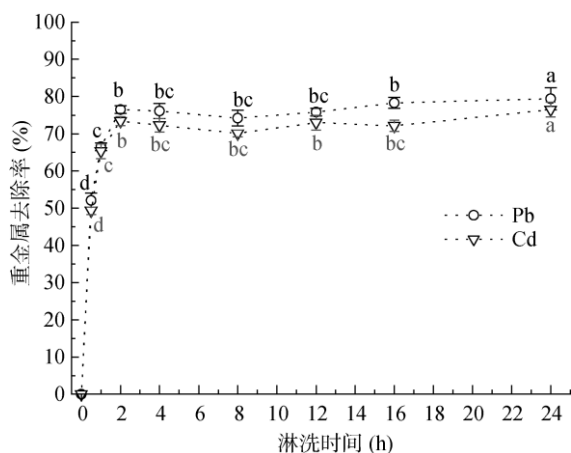


图 6 淋洗时间对 Pb、Cd 去除率的影响

同时, 采用一级动力学方程、二级动力学方程、双常数方程和 Elovich 方程进行拟合分析^[34], 并通过拟合相关决定系数值(R^2)的大小判断拟合程度, 以期筛选出最适合的动力学模型。拟合结果表明, 用二级动力学方程来描述淋洗剂提取土壤中重金属 Pb 的动力学特征, 其方程为 $y=0.0031x+0.0125$, 决定系数 $R^2=0.9377$; 重金属 Cd 的动力学方程为 $y=0.0032x+0.0132$, $R^2=0.8978$; 拟合度均较好, 符合二级动

力学方程, 说明该反应过程具有反应级数为 2 的化学动力学特征^[35]。

2.7 重金属形态分析

研究表明^[36], 重金属污染物赋存形态主要以酸可溶态、可还原态和可氧化态为主, 这几种形态的重金属离子迁移能力和生物有效性相对较高。Tessier 5 步连续提取法^[12]是常用的土壤重金属形态分类及提取方法。从图 7 可知, 不同淋洗剂淋洗前原土壤中 Pb 主要以可交换态和铁锰氧化态形式存在。经 WHZ-5+EDTA-2Na(1 g)复配淋洗剂处理后, Pb 的可交换态、铁锰氧化态、有机结合态去除明显, 其含量分别下降 71.00%、98.20%。在污染土壤中 Cd 主要以物理吸附为主^[37], 极易活化存在于土壤溶液中。试验土壤中 Cd 也主要分布在可交换态和铁锰氧化态中, 残渣态、有机结合态和碳酸盐结合态中分布较少。经复配淋洗剂处理后, 重金属 Cd 的部分可交换态和铁锰氧化态也能被有效去除, 其降幅分别达到 84.40% 和 82.30%, 这是由于 EDTA-2Na 极易与可溶态 Cd 螯合, 同时在皂苷胶束的协作下能够极大去除土壤中 Cd 含量。此外, 复配淋洗剂处理也能去除一部分有机结合态和残余态 Cd, 但去除率较低。

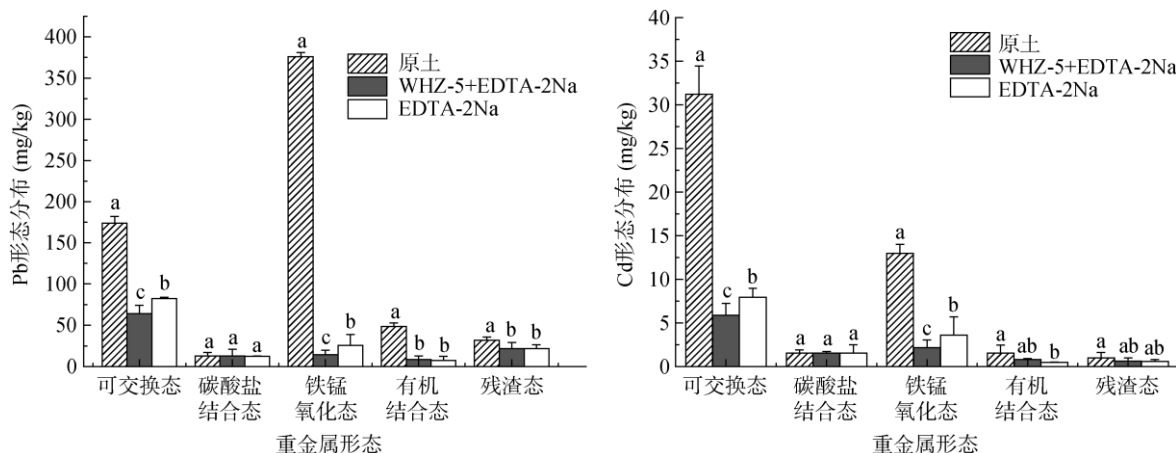


图 7 不同淋洗剂处理 Pb、Cd 污染土壤后重金属各形态分布

3 结论

- 1) 热解-酶法制得无患子粗提液所含总皂苷量为 17.0 g/kg, 该方法制备粗提液不需提纯, 提取简单方便。
- 2) 无患子粗提液联合 EDTA-2Na 对高细粒污染土壤中重金属均具有一定的去除能力, 在 EDTA 淋洗体系上添加无患子粗提液后, Cd 和 Pb 的去除率提高。WHZ+EDTA-2Na 复配淋洗剂优选的用量为 EDTA-2Na 1 g、无患子粗提液 5 g/L。在淋洗体系中, 土壤与淋洗液的比例为 1:3(m:V), WHZ-5+EDTA-

2Na(1 g) 淋洗 2 h 对 Cd 和 Pb 的去除率分别达到 76.50% 和 73.40%。

- 3) 综合考虑淋洗效率, 淋洗顺序可选择 WHZ+EDTA-2Na 同时混合淋洗的方式; WHZ+EDTA-2Na 淋洗剂对可交换态 Cd 和铁锰氧化态 Pb 的去除效果好, 这极大降低了重金属的环境迁移风险, 说明复配淋洗剂用于高细粒土壤重金属污染淋洗修复有较大潜力。

- 4) 无患子联合 EDTA-2Na 协同洗脱方式为处置高细粒污染土壤提供了工程借鉴。

参考文献:

- [1] 郑瑞伦, 朱永官, 孙国新. 人工技术土壤研究进展与展望[J]. 土壤学报, 2024, 61(1): 1-15.
- [2] 王瑞琪, 栗现文, 郑哪, 等. 微咸水冰体融出水质及基于 HYDRUS-1D 的土壤淋洗特征研究[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 378-389.
- [3] 胡永丰, 酆和生, 秦会敏. 重金属污染土壤淋洗优化技术进展[J]. 化工环保, 2019, 39(5): 506-509.
- [4] 陈杰. 有机酸淋洗法和固化稳定化法修复重金属污染土壤研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [5] 张文, 徐峰, 杨勇, 等. 重金属污染土壤异位淋洗技术工艺分析及设计建议[J]. 环境工程, 2016, 34(12): 177-182, 187.
- [6] Pocięcha M, Kastelec D, Lestan D. Electrochemical EDTA recycling after soil washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 714-721.
- [7] 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.
- [8] 蒋煜峰, 展惠英, 袁建梅, 等. 表面活性剂强化 EDTA 络合洗脱污灌土壤中重金属的试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 119-123.
- [9] 胡造时, 莫创荣, 覃利梅, 等. 无患子皂苷对土壤重金属 Cr 的淋洗修复[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2016, 41(5): 1683-1688.
- [10] 可欣, 李培军, 巩宗强, 等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展[J]. 生态学杂志, 2004, 23(5): 145-149.
- [11] 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.
- [12] 邓晓霞, 米艳华, 黎其万, 等. 利用改进的 BCR 法和 Tessier 法提取稻田土壤中 Pb、Cd 的对比研究[J]. 江西农业学报, 2016, 28(9): 64-68.
- [13] 杨安平, 蔡小连. 纤维素酶提取无患子总皂苷的正交设计实验优选[J]. 中医药导报, 2012, 18(3): 73-74.
- [14] 金秋, 奚立民, 张昕欣, 等. 无患子总皂苷提取工艺对比[J]. 浙江农业科学, 2013, 54(6): 683-686.
- [15] 王金灿. GB5009.5-2016《食品安全国家标准食品中蛋白质的测定》之 5.1 凯氏定氮法具体操作疑难解析[J].
- [16] 国家卫生和计划生育委员会 国家食品药品监督管理总局 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定:GB 5009.6-2016[S].北京: 中国标准出版社, 2017.
- [17] 国家市场监督管理总局 国家标准化管理委员会. 蜂花粉:GB/T 30359-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [18] 彭珍珍. 黑米花色苷调控内质网应激增强 RPE 细胞屏障功能机制研究[D]. 湖南:中南林业科技大学, 2022.
- [19] 方译晨. 无患子皂苷水提液与螯合剂联合作用修复镉污染土壤的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- [20] 国家林业和草原局 全国林化产品标准化技术委员会. 无患子皂苷: LY/T 3152-2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [21] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 表面活性剂 临界胶束浓度的测定: GB/T 11276—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [22] 肖罗怡. 植物材料水浸提剂对污染土壤锌和镉淋洗效率研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2016.
- [23] 魏凤玉, 余锦城, 解辉. 天然无患子皂苷的提取分离[J]. 安徽化工, 2007, 33(3): 15-17.
- [24] 马娇, 熊华斌, 高金婷, 等. 无患子提取物促进柠檬酸-EDTA 修复铜、铅污染土壤[J]. 食品工业, 2019, 40(2): 177-181.
- [25] 韩剑宏, 张达, 张连科, 等. 皂素和柠檬酸复合淋洗土壤中的钍[J]. 化工环保, 2018, 38(6): 675-680.
- [26] 杨冰凡, 胡鹏杰, 李柱, 等. 重金属高污染农田土壤 EDTA 淋洗条件初探[J]. 土壤, 2013, 45(5): 928-932.
- [27] 董汉英, 仇荣亮, 赵芝灏, 等. EDTA 淋洗修复 Cu 污染土壤的去除效率与适宜淋洗剂用量的选取[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2010, 49(3): 135-139.
- [28] 王丹瑞, 贾旭, 于凌, 等. 镉及其络合物在黏土上的吸附行为[J]. 世界地质, 2010, 29(4): 663-667.
- [29] 余春瑰, 张世熔, 姚苹, 等. 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[J]. 土壤, 2015, 47(6): 1132-1138.
- [30] 丁宁, 徐贝妮, 彭灿, 等. 比较两种表面活性剂淋洗去除土壤中的重金属[J]. 环境工程学报, 2017, 11(11): 6147-6154.
- [31] 杨鹤群, 韩春蕊, 赵丹青, 等. 无患子皂素的表面活性及复配增效性能[J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4343-4347, 4355.
- [32] 张雅鑫. 生物源表面活性剂微泡沫化对土壤 PAHs 的洗脱效能研究[D]. 太原: 山西大学, 2021.
- [33] 曹勤英, 黄志宏. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展[J]. 生态科学, 2017, 36(6): 222-232.
- [34] 许端平, 李晓波, 孙璐. 有机酸对土壤中 Pb 和 Cd 淋洗动力学特征及去除机理[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(3): 261-266.
- [35] 陈逸斌, 吴明红, 杨洁, 等. 表面活性剂与柠檬酸联合洗涤高黏性土壤中的重金属[J]. 化工环保, 2019, 39(5): 532-537.
- [36] 郑志林. 改良剂-植物联合修复对铅锌废渣重金属地球化学特征影响及作用机制[D]. 贵州: 贵州大学, 2019.
- [37] 房献宝, 张智钧, 赖阳晴, 等. 新型污泥生物炭对土壤重金属 Cr 和 Cd 的修复研究[J]. 生态环境学报, 2022, 31(8): 1647-1656.