

化学淋洗联合油葵植物修复土壤中 Cd

朱桂芬, 王 莉, 田 野, 程国浩, 丁静雨, 赵 轩, 张玲玲

(河南师范大学 环境学院, 黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室,
河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘 要:首先采用大田盆栽实验, 种植油葵修复净化土壤中的 Cd, 再采用去离子水、柠檬酸、醋酸、EDTA、盐酸等 5 种单一淋洗剂, 以及柠檬酸+盐酸、EDTA+柠檬酸、EDTA+盐酸等 3 种复合淋洗剂进行室内柱淋洗, 联合去除土壤中 Cd。结果表明: 土壤中初始添加 Cd 的质量浓度分别为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 盆栽种植油葵对 Cd 的去除效率分别为 25% 和 65%; 在植物修复的基础上, 继续采用 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 进行淋洗, 对土壤中剩余 Cd 的去除率分别达到 83.33% 和 91.67%, 而 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA+柠檬酸与 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA+盐酸复合淋洗剂净化能力最佳, 分别达到 95.92% 和 92.7%, 且复合淋洗剂的净化效果随着土壤 Cd 含量的增加而增加; 当土壤粒度大于 $150 \mu\text{m}$ 时, 化学淋洗剂对土壤中的 Cd 几乎无净化作用。

关键词: 化学淋洗; 油葵; 土壤; Cd

中图分类号: X53

文献标志码: A

我国工业化进程的不断加剧, 推动了经济的高速发展, 同时也带来了严重的环境污染。其中土壤重金属污染就是比较严重一项, 而且呈现逐年加剧的趋势^[1, 2]。镉(Cd)是一种毒性很强的重金属, 也是一种动植物的非必需元素, 它在环境中具有化学活性强、移动性大、生物毒性强且具持久性等的特性。土壤环境中的 Cd 容易被植物吸收, 而且能够通过食物链的富集对人体健康产生危害^[3-5]。因此, 修复土壤环境中的 Cd 成为近年来的研究热点。

目前, 针对土壤重金属污染的修复技术中, 植物修复因为借助于植物的特殊功能, 呈现出有效、廉价和环境友好等“绿色修复”的优点而被广泛关注^[6-8]。尽管植物修复技术具有价格低廉、操作简单、对周围环境扰动少、安全可靠等优点。但是植物修复过程通常比较缓慢, 且容易受到生物量小、周围条件变化等影响而难以达到稳定高效的修复效率^[9-11]。化学试剂淋洗是净化土壤中重金属的一种有效方法, 它通过向土壤中添加一定量的试剂, 借助于螯合作用实现对重金属的净化修复目的, 该方法操作周期短, 且效果稳定, 是植物修复技术的有效补充^[12-14]。

本文中利用植物修复与化学修复相联合的方式, 首先在 Cd 污染的土壤中种植富集植物, 之后再选用不同的化学淋洗剂进一步净化土壤剩余的 Cd, 达到高效稳定去除 Cd 的目的。同时, 分析化学淋洗剂类型、淋洗剂浓度、土壤粒度等因素对淋洗效果的影响, 为拓展重金属污染土壤的净化修复技术提供理论基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Z-5000 火焰原子吸收光谱仪(日立公司, 日本), DS-360 智能石墨消解仪(广州格丹纳仪器有限公司, 广州), 玻璃层析柱(北京满仓科技有限公司, 北京)。

收稿日期: 2015-07-21; 修回日期: 2015-11-09。

基金项目: 河南省重点科技攻关项目(132102210436); 河南师范大学国家级大学生创新创业训练计划项目(201310476058)。

第 1 作者简介(通信作者): 朱桂芬(1977-), 女, 河南温县人, 河南师范大学副教授, 博士, 研究方向: 环境化学, E-mail: gfzhu617@163.com。

盐酸($\rho=1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$),硝酸($\rho=1.4 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$),氢氟酸($\rho=1.15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$),高氯酸($\rho=1.76 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)(国药集团试剂有限公司,上海). $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (天津化学有限公司,天津). 柠檬酸,乙二胺四乙酸(EDTA),尿素,磷酸二氢钾,硝酸钾(上海阿拉丁生化科技有限公司,上海). 以上试剂均为分析纯,实验用水为去离子水.

1.2 实验内容

本实验中所使用的土壤背景值不含 Cd,所需要的 Cd 胁迫条件为人为添加,重金属 Cd 以 CdCl_2 水溶液的形式喷洒入不含 Cd 的土壤中,进行充分搅拌混合,保持土壤中 Cd 的质量浓度分别为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤风干后过 2 mm 尼龙筛,施入尿素、磷酸二氢钾,硝酸钾作为底肥,放置平衡一周,通风处晾干,备用.

1.2.1 油葵修复土壤中 Cd

在本实验中首先利用大田盆栽,在含有重金属 Cd 的土壤中种植富集植物油葵,以净化修复土壤中的 Cd. 盆栽实验选择在中国农业科学院(河南新乡)农田灌溉研究所试验田进行,其理化性质见表 1,油葵种子由陕西省农科院经济作物研究所提供.

表 1 供试土壤的基本理化性质

土壤质地	容重/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	营养元素质量浓度/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$			土壤 pH 值	重量含水率/%
		总氮	总磷	钾		
砂壤土	1.39	1.14	0.63	86	6.5	24

含有 Cd 的土壤中种植油葵出苗后首先间苗,期间喷水,待油葵生长 3 个月之后收获,然后采集油葵根部附近的土壤,风干、研磨、过筛后测定 Cd 含量,并按照公式(1)计算油葵对土壤中 Cd 的修复去除效率.

$$E = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E ——修复去除效率(%); C_1 ——修复前土壤中 Cd 质量浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_2 ——处理后土壤中 Cd 质量浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

1.2.2 化学淋洗去除土壤中 Cd

将购买的玻璃层析柱(直径 3 cm,高 25 cm,底部带有旋塞)底部铺上一层脱脂棉,以防止土壤样品泄漏,并将其固定于铁架台上.然后将 1.2.1 中收获油葵后的土壤样品,风干、研磨、过 $150 \mu\text{m}$ (100 目)的尼龙筛,称取 10.0 g 装入层析柱中.利用医用输液装置,将 150 mL 不同类型的化学淋洗剂自动滴加到层析柱中,控制加液流速为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,并通过塑料导管收集流出液.待淋洗液添加完毕后,将层析柱中的土壤倒出,风干后,研磨、过 $150 \mu\text{m}$ (100 目)的尼龙筛,测定土壤样品 Cd 的含量,每个土壤样品操作 3 份平行,取平均值.按照公式(1)计算化学淋洗剂对 Cd 的淋洗效率.

1.2.3 土壤中 Cd 的含量测定

土壤样品的处理采用盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸全消解的方法^[15],称量 0.2 g 土壤样品于聚四氟乙烯消解管中,并置于石墨消解仪加热消解,以彻底破坏土壤的矿物晶格,处理后的试样于火焰原子吸收光谱仪测定 Cd 的含量,土壤样品的加热消解程序见表 2.

表 2 供试土壤的加热消解程序

加热步骤	加酸类型	T/°C	t/min
1	盐酸	70	15
2	硝酸、氢氟酸	150	240
3	高氯酸	190	90

注:T 为加热温度;t 为加热时间.

2 结果与讨论

2.1 油葵对土壤中 Cd 的净化修复效果

进行盆栽实验时,控制土壤中添加 Cd 的质量浓度分别为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在其中分别通

过盆栽形式种植油葵,生长3个月后收获油葵,测定种植油葵前后土壤中Cd的含量,依次计算油葵对Cd的修复效率.结果发现,当土壤中初始Cd的质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,种植3个月油葵后对Cd的修复去除效率为25%,当土壤中初始Cd的质量浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,油葵对Cd的修复去除效率为65%,可见油葵植物对土壤中重金属Cd具有一定的修复净化效果.但是在修复土壤中Cd时,受到生长周期的限制,油葵对土壤中Cd的总体净化效率较低,且种植期间间苗、浇水等工序烦琐.因此,单纯采用油葵修复净化土壤中Cd还不能满足实际环境净化修复的要求.

2.2 化学淋洗剂对土壤中Cd的淋洗净化

2.2.1 单一淋洗剂对Cd的淋洗净化效果

按照1.2.2中的方法,将油葵修复之后的土壤(初始Cd的质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)装入玻璃层析柱中,采用去离子水、柠檬酸、EDTA、乙酸、盐酸等5种不同的化学试剂,将其浓度分别设定为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,然后将以上淋洗剂分别淋洗柱中的土壤,考察不同浓度、不同类型单一淋洗剂对土壤中Cd的淋洗去除效果,分析结果见图1.

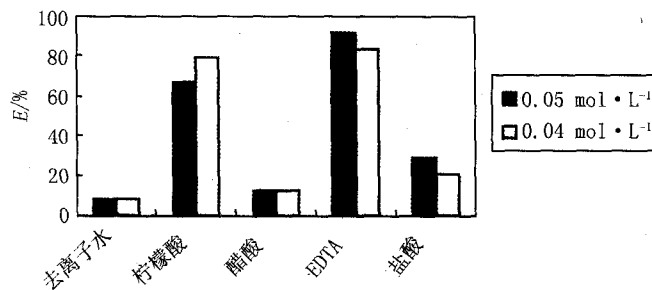


图1 不同浓度单一淋洗剂对Cd的淋洗去除率 (E为去除效率)

由图2可知,在不同浓度条件下,所选择的五种淋洗剂对Cd的淋洗净化能力顺序均为EDTA>柠檬酸>盐酸>醋酸>去离子水.当淋洗剂的浓度为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,EDTA、柠檬酸对Cd的净化效率分别为83.33%和79.17%;当淋洗剂的浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,EDTA、柠檬酸对Cd的净化效率分别为91.67%和66.67%,净化效果较为理想;而两种浓度条件下,醋酸、盐酸和去离子水对Cd的净化效率均低于30%,表现出极差的淋洗净化能力.研究表明,EDTA和柠檬酸是非常有效的螯合提取剂,他们能够有效活化土壤中的重金属,进而促进重金属进入土壤洗脱溶液中^[16,17].本实验中出现的现象说明EDTA和柠檬酸对Cd表现出了较强的螯合能力,它们通过自身含有的配位体与Cd离子结合形成稳定的金属螯合物,从而降低了土壤液相中重金属Cd的质量浓度^[18].而盐酸、醋酸和去离子水通过氢离子效应与Cd结合.由于实验中选用的酸浓度很低,不论是通过螯合作用还是氢离子效应与Cd结合效果都相对弱化,因此其淋洗效果均不理想.

2.2.2 复合淋洗剂对Cd的淋洗净化效果

为了考察不同淋洗剂在复合条件下对Cd的去除效果,本实验将单一条件下去除能力较强的EDTA、柠檬酸和盐酸等3种淋洗剂等体积混合,得到EDTA+柠檬酸、柠檬酸+盐酸和EDTA+盐酸3种复合淋洗剂,并将3种淋洗剂的浓度分别设定为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,然后将150 mL的不同淋洗剂分别通过1.2.2中的层析柱,考察不同浓度、不同复合淋洗剂对土壤中Cd的淋洗净化效率,结果见图2.

由图2可知,当淋洗剂的浓度为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,3种复合淋洗剂对土壤中Cd(初始Cd的质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的去除能力顺序为EDTA+柠檬酸(95.92%)>柠檬酸+盐酸(79.17%)>EDTA+盐酸(70.83%);而当淋洗剂的浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,3种复合淋洗剂对土壤中Cd的去除能力顺序为EDTA+盐酸(92.7%)>柠檬酸+盐酸(90.83%)>EDTA+柠檬酸(54.17%).该结果说明在较低浓度下,EDTA与柠檬酸等体积混合后,两种螯合剂的螯合作用相互促进,对Cd表现出最佳的净化能力,而淋洗剂浓度增加时,EDTA与盐酸等体积混合,借助于螯合作用与酸效应的联合,对Cd达到92%左右的去除效果,与EDTA单独使用时相近,同时柠檬酸与盐酸复合后淋洗效率提高至90%左右,远远大于两者单独使用的效果,而EDTA与柠檬酸在较高浓度时混合后,抑制了两者的淋洗能力,使得总体淋洗效率降低.因此,在本实验条件下, $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的EDTA与柠檬酸混合,或者 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的EDTA与盐酸混合,均能够达到

对土壤中 Cd 92%以上的淋洗效率.

2.3 淋洗剂对不同初始质量浓度 Cd 的淋洗效果

在进行田间植物修复实验时,土壤中初始 Cd 质量浓度不同,油葵的修复能力也有差别.为了考察在后续的化学淋洗过程中,淋洗效果受到不同初始 Cd 质量浓度的影响,本实验将初始 Cd 的质量浓度分别为 20 mg · kg⁻¹和 50 mg · kg⁻¹的土壤经过油葵修复后,又分别采用 0.05 mol · L⁻¹的不同淋洗剂进行柱淋洗, Cd 的去除效率见图 3.

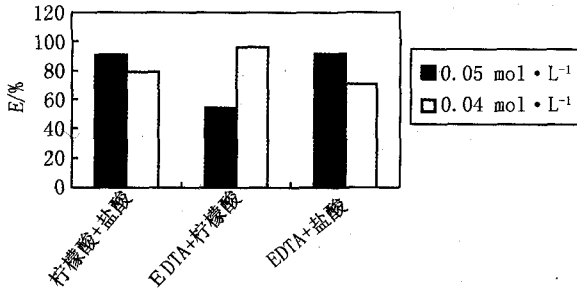


图2 不同浓度复合淋洗剂对Cd的淋洗去除率 (E为去除效率)

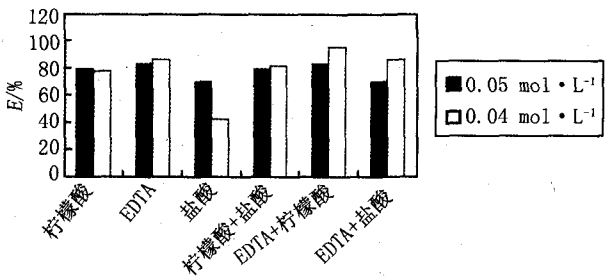


图3 淋洗剂对不同浓度Cd的去除率 (E为去除效率)

由图 3 可知,当土壤中初始 Cd 质量浓度为 20 mg · kg⁻¹时,所选用的 6 种淋洗剂的去除效率在 70%~83%之间,当土壤中初始 Cd 质量浓度为 50 mg · kg⁻¹时,单一淋洗剂的去除效率变化不大,而 3 种复合淋洗剂的效果明显增加至 90%以上,说明在本实验的质量浓度范围内,随着 Cd 质量浓度的增加,复合淋洗剂的净化能力也增加.

2.4 土壤粒度对淋洗净化效果的影响

在实际土壤环境中,土壤颗粒粒度较大且分布不均匀.为了考察在大颗粒土壤环境中,化学淋洗剂的净化去除效果,本实验将 1.2.1 油葵修复后的土壤(初始 Cd 的质量浓度为 20 mg · kg⁻¹),经过简单粉碎、研磨后,使得其粒度均大于 150 μm,然后装入 1.2.2 中的淋洗柱中,用 150 mL 不同的单一和复合淋洗剂通过该土壤层,分析其净化效率.

实验结果显示,当淋洗柱中土壤颗粒大于 150 μm 时,不同淋洗剂均能够快速通过土壤层,无法与土壤进行充分接触,使得 EDTA、柠檬酸无法与土壤中 Cd 进行有效螯合,因此无法将 Cd 从土壤中分离出来.表 3 的数据也说明,在土壤颗粒直径大于 150 μm 时,淋洗剂仅从土壤表层快速通过,而没有起到淋洗作用.因此在对土壤进行化学淋洗前,必须有效地控制粒径,才能够取得满意的淋洗效果.

表 3 去除率与土壤颗粒大小的关系

淋洗剂类型	柠檬酸	醋酸	EDTA	盐酸	柠檬酸+盐酸	EDTA+柠檬酸	EDTA+盐酸
E/%	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00

3 结 论

通过油葵植物修复联合化学淋洗净化土壤中 Cd,发现:

- 1) 土壤中初始 Cd 的质量浓度分别为 20 mg · kg⁻¹和 50 mg · kg⁻¹时,盆栽种植 3 个月油葵后对 Cd 的去除效率分别为 25%和 65%;
- 2) 将油葵修复后的土壤进一步进行柱淋洗,不同浓度单一淋洗剂对 Cd 的淋洗净化能力顺序均为 EDTA>柠檬酸>盐酸>醋酸>去离子水,其中 0.04 mol · L⁻¹的 EDTA 和 0.05 mol · L⁻¹的 EDTA 对 Cd 的净化效率较为理想,分别达到 83.33%和 91.67%.在复合条件下,0.04 mol · L⁻¹的 EDTA+柠檬酸与 0.05 mol · L⁻¹的 EDTA+盐酸净化能力最佳,分别达到 95.92%和 92.7%.说明植物修复和化学淋洗联合,能够达到较高土壤重金属 Cd 的净化效率;
- 3) 当土壤中初始 Cd 质量浓度不同时,单一淋洗剂对其中 Cd 的去除效率差别不大,而复合淋洗剂的净化效果随着 Cd 质量浓度的增加而增加;淋洗剂对 Cd 的去除能力受到土壤粒径大小影响,当土壤颗粒大于

150 μm 时,采用化学淋洗方式几乎无法去除土壤中的 Cd.

参 考 文 献

- [1] 钟晓兰,周生路,李江涛,等.长江三角洲地区土壤重金属污染的空间变异特征——以江苏省太仓市为例[J].土壤学报,2007,44(1):34-40.
- [2] Omara N A, Praveena S M, Arisb A Z, et al. Health Risk Assessment using in vitro digestion model in assessing bioavailability of heavy metal in rice: A preliminary study[J]. Food Chemistry, 2015, 188: 46-50.
- [3] Wang Z X, Hu X B, Xu Z C. Cadmium in agriculture soils, vegetables and rice and potential health risk in vicinity of Dabaoshan Mine in Shaoguan[J]. Journal of Central South University of Technology, 2014, 21: 2004-2010.
- [4] Sanita D I, Toppi L, Gabbrieli I R. Response to cadmium in higher plants[J]. Environmental and experimental botany, 1999, 41: 105-130.
- [5] Cho U H, Seo N H. Oxidative stress in Arabidopsis thaliana exposed to cadmium is due to hydrogen peroxide accumulation[J]. Plant Science, 2005, 168(1): 113-120.
- [6] 王学锋,林海,冯颖俊,等. EDTA、柠檬酸对 Cd、Ni 污染土壤植物修复的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(6): 1487-1492.
- [7] Pilon-Smits E. Phytoremediation[J]. Annual Review of Plant Biology, 2005, 56(1): 15-39.
- [8] 闫晓明,何金柱,苗青松. 污染土壤植物修复技术研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2004, 12(3): 131-133.
- [9] 邓华,李明顺,陈英旭. 超富集植物短毛茛对锰的富集特征[J]. 生态学报, 2009, 29(10): 5450-5454.
- [10] Ma Y, Prasad M N, Rajkumar M, et al. Plant growth promoting rhizobacteria and endophytes accelerate phytomation of metalliferous soils[J]. Biotechnology Advances, 2011, 29(2): 248-258.
- [11] 邢艳帅,乔冬梅,朱桂芬,等. 土壤重金属污染及植物修复技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2014, 30(17): 208-214.
- [12] 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.
- [13] 易龙生,陶冶,刘阳,等. 重金属污染土壤修复淋洗剂研究进展[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(4): 41-46.
- [14] 高国龙,张望,周碧莲,等. 重金属污染土壤化学淋洗技术进展[J]. 有色金属工程, 2013, 1(11): 49-53.
- [15] 王学锋,尚菲,刘修和,等. Cd、Ni 单一及复合污染对土壤酶活性的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 4027-4034.
- [16] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科技出版社, 1978.
- [17] 钟金魁,赵保卫,朱琨,等. 化学强化洗脱修复铜、非及其复合污染黄土[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 3106-3112.
- [18] 梁金利,蔡焕兴,段雪梅,等. 有机酸土柱等淋洗法修复重金属污染土壤[J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 3339-3343.

Coupled Chemical Leaching with Oil Sunflower Phytoremediation Cadmium in Soil

ZHU Guifen, WANG Li, TIAN Ye, CHENG Guohao, DING Jingyu, ZHAO Xuan, ZHANG Lingling

(School of Environment, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environmental Pollution Control, Ministry of Education, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: In this research, oil sunflower was planted in cadmium contaminated soil by pot experiment. And then the same soil was added into the leaching column and eluted by different single eluting agents, such as deionized water, citric acid, acetic acid, EDTA and hydrochloric acid or compound eluting agents, such as citric acid mixed with hydrochloric acid, acetic acid, EDTA mixed with citric acid and EDTA mixed with hydrochloric acid. The results showed that the oil sunflower could remove 25% and 65% of total amount of cadmium when the initial cadmium contents in soil were $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The followed experiments were tested by leaching column. The 83.33% and 91.67% of elution efficiencies were gained by $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of EDTA and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of EDTA, respectively. The best elution efficiencies of 95.92% and 92.7% could be reached by using the compound eluting agents of $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of EDTA+citric acid and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of EDTA+hydrochloric acid, and the elution efficiency improved with the increasing of cadmium content in soil. The elution efficiency was affected by the particle size of soil. However, there was no leaching effect when the particle size was beyond $150 \mu\text{m}$.

Keywords: eluting agent; oil sunflower; soil; cadmium