

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2024.07.017

环境友好淋洗材料研选及对棕壤Cd污染修复作用

李英华, 吴纪国, 刘司南, 钱杰
(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 生物表面活性剂具有两亲性, 常用于土壤重金属淋洗. 为进一步提升其对土壤Cd的去除率, 将生物表面活性剂分别与乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMPA)、聚酰胺酸(PAA)及柠檬酸(CA)联用, 采用水平实验法探究单独及复配材料对Cd污染土壤的淋洗特征, 用响应面法进行参数优化; 对比复合淋洗Cd与单一淋洗、不同复合材料、淋洗顺序对土壤Cd去除作用. 结果表明, 表面活性剂单独淋洗Cd去除率<16.69%. EDTMPA与皂素混合淋洗对Cd去除率提升显著, 比皂素单独淋洗提升49.28%. 参数优化结果表明, 对淋洗效果影响显著顺序为: 淋洗时间>复配比>温度>pH, 两两因素存在交互作用. EDTMPA与皂素混合淋洗最佳参数条件为: 复配比1.3:1, pH 7, 温度22°C, 淋洗时间240 min, 此时Cd去除率为65.16%.

关键词: 土壤淋洗; 镉; 响应面; 复合淋洗; 影响因素

中图分类号: X 53 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)07-1047-10

Selection of Environmentally Friendly Leaching Materials and Their Remediation Effects on Cd Pollution in Brown Soil

LI Ying-hua, WU Ji-guo, LIU Si-nan, QIAN Jie

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Ying-hua, E-mail: liyinghua@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Biosurfactants have oil and water amphiphilic properties and commonly used for leaching heavy metals in soil. In order to further improve the removal rate of Cd in soil, ethylenediamine tetramethyl phosphonic acid (EDTMPA), polyamide acid (PAA) and citric acid (CA) were respectively combined with biosurfactants. The leaching characteristics of single leaching agent and composite materials on Cd contaminated soil were investigated by a horizontal experiment method, and the leaching parameters were optimized by response surface methodology. The leaching efficiency and the removal effect of soil Cd pollution between composite leaching and single leaching, different composite materials and leaching sequence were compared. The results showed that the removal rate of Cd by bio-surfactant was <16.69%. The removal rate of heavy metals by EDTMPA and saponin mixed leaching was significantly improved, and the removal rate of Cd was 49.28% higher than that by saponin alone. The optimization results of response surface model showed that the leaching time, mixing ratio, and temperature have a significant impact on the leaching effect, with the order of influence being leaching time>mixing ratio>temperature>pH, and there is interaction between the two factors. The optimum parameters of EDTMPA and saponin mixed leaching are: complex ratio 1.3:1, pH of 7, temperature of 22°C, and leaching time of 240 min. Under these conditions, the removal rate of Cd is 65.16%.

Key words: soil leaching; cadmium; response surface; compound leaching; influencing factor

土壤镉(Cd)污染具有易迁移、易蓄积的特点, 严重危害生态环境及人体健康, 处理方法主

收稿日期: 2023-03-05

基金项目: 沈阳市科技计划项目(23-407-3-03).

作者简介: 李英华(1979-), 女, 辽宁灯塔人, 东北大学教授, 博士生导师.

要包括客土、淋洗、生物修复等。伴随环境保护意识不断深入,低分子量有机酸以及生物表面活性剂在内的多种可降解型淋洗剂逐渐替代人工合成的淋洗剂。作为一种由微生物分解所产生的阴离子生物表面活性剂,鼠李糖脂兼具良好的化学和生物特性,具有油、水两亲性,可降低 Cd-土壤界面张力。同时,鼠李糖脂生物表面活性剂可以在极端温度、pH 及盐度状况下使用^[1]。皂素是植物中提取的活性物质,可被生物降解,且具备表面活性,被广泛应用于土壤有机物、重金属的去除。相关研究证实,当使用质量分数 0.7% 的皂素对 Cd 污染土壤进行单独淋洗,最大去除率为 24.0%^[2]。有机膦酸乙二胺四亚甲基膦酸(EDTMPA)在溶液中会进行离解,形成 4 个膦酸基团,可与多种金属离子进行螯合反应,且其可降解,无生物毒性。聚酰胺酸(PAA)含有大量羧基分子,可与金属离子形成稳定化合物^[3]。

复合淋洗是指在土壤修复中使用两种及以上的淋洗剂,利用协同效应和加和效应,强化污染物去除,根据淋洗方式分为混合淋洗与分步淋洗。随着淋洗研究不断深入,复合淋洗已成为污染土壤修复领域的研究热点之一^[4]。Guo 等^[5]研究发现螯合剂-EDTA 以及螯合剂-无机盐均可增强对土壤 Cu, Zn, Pb 与 Cd 等重金属的去除作用。Hong 等^[6]的研究表明柠檬酸-皂苷对土壤 Cd, Zn 和 Cu 的去除率较单一淋洗剂都有着显著提升, Zn, Cu 去除率分别提升了 18% 和 16%。Wei 等^[7]使用乙二胺四乙酸、草酸和磷酸三种淋洗剂进行淋洗修复 As/Pb 重金属复合污染土壤,并对淋洗后的土壤进行风险评估,结果显示在振荡速度 150 r/min,液固质量比 15:1,淋洗时间 30 min,温度 25 °C 条件下,土壤中 As, Pb 去除率分别为 41.9% 和 89.6%,并降低了重金属的生物利用率及在土壤中的潜在流动性。研究发现皂苷与 EDTA 的联合使用对土壤 Cd 的淋洗表现为协同作用,当 EDTA、无患子皂苷浓度分别为 1 mol/L, 20 g/L 时协同效应最佳,此时镉的去除率为 87.63%^[8]。可见,将螯合剂与生物表面活性剂复合淋洗有助于提升土壤重金属的去除效率,然而,将 EDTMPA 和 PAA 与生物表面活性剂复合淋洗 Cd 污染土壤的研究仍较薄弱。

本研究选用 EDTMPA、皂素、PAA、鼠李糖脂等环境友好淋洗材料,制备了多种复合淋洗剂,对比了复合淋洗与单一淋洗、不同复合材料、淋洗顺序对土壤 Cd 污染的去除作用,探究了表面活性剂与螯合剂协同作用机理;最后,通过探究

复配比、温度、淋洗时间、pH 等影响因素,优化了淋洗参数。本研究可为表面活性剂与绿色螯合剂复合淋洗修复 Cd 污染土壤提供材料和技术参考。

1 材料与方 法

1.1 土壤预处理及淋洗操作

受试清洁土壤(棕壤)取自沈阳农业大学,取 0~20 cm 土壤去除砾石等杂物后,经过风干、碾磨等步骤过 2 mm 筛保存。土壤基本理化性质如下:pH 6.7,有机质质量分数 1.7%,阳离子交换量 117 mmol/kg,电导率 40.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$,砂粒 62.6%,粉粒 16.5%,黏粒 20.9%。称取 0.42 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 于 1 000 mL 烧杯,加入一定体积的去离子水充分溶解。称取过筛土壤 1 000 g,加入混合溶液并搅拌均匀,配制 200 mg/kg 的 Cd 污染土壤。为了更好地模拟真实环境,模拟土壤白天置于室外,晚上置于室内阴凉通风处,保持一定水分含量并间歇搅拌,老化 60 d 使土壤各形态重金属含量与实际污染土壤接近。淋洗时在 50 mL 离心管内称取 0.5 g 污染土壤样品,加入淋洗剂并恒温振荡,之后在 4 000 r/min 条件下离心 10 min,所得液样过 0.45 μm 滤膜,用 ICP-OES 计算分析 Cd 含量及去除率,每次操作重复 3 次。

1.2 实验方法

1.2.1 单因素水平实验

单因素实验中当某一因素作为考察对象时,控制其他因素恒定不变。实验中设置淋洗剂的质量分数分别为 0, 0.5%, 1.5%, 2.5%, 3.5%, 4.5%; pH 为 3, 4, 6, 7, 9; 振荡时间为 10, 30, 60, 120, 240 min; 液固质量比为 5:1, 10:1, 20:1, 30:1, 40:1; 温度为 4, 13, 22, 31, 40 °C。

1.2.2 响应面优化淋洗实验

利用 Design-expert 软件进行响应面优化设计,遵循对去除率有显著影响的因素水平值进行优先选取的设计原则,将去除率的趋势突变处或去除率的最大值所对应的水平值设为中间值。其中,EDTMPA 采用三因素三水平响应面优化实验设计,PAA 和 EDTMPA-皂素均使用四因素三水平响应面优化实验。

1.2.3 复合淋洗实验

将两种表面活性剂(鼠李糖脂、皂素)与三种螯合剂(EDTMPA, PAA, CA)分别复合后进行土壤淋洗实验,对比混合淋洗和分步淋洗去除率。混合淋洗是指将淋洗剂进行混合后应用于土壤

淋洗;分步淋洗则是指先加入一种淋洗剂,淋洗结束后进行固液分离,再加入另外一种淋洗剂.实验过程中控制其他因素不变,以各种淋洗剂单独淋洗效果作为对照.

2 结果与讨论

2.1 淋洗剂单独淋洗研究

三种螯合剂中,EDTMPA对Cd污染土壤修复效果最好,因为EDTMPA在水溶液中电离成4个磷酸基团,与更多 Cd^{2+} 螯合,且其配位键结合能高于非键相互作用,对稳定组分的淋洗更有效.从质量分数对去除率的影响曲线可知,鼠李糖脂较皂素提前到达临界拐点,这与二者临界胶束浓度不同有关.表面活性剂一端为亲水极性基团,另一端为亲油非极性基团,具有两亲性.鼠李糖脂的临界胶束为0.005%,皂素的临界胶束为0.05%^[1],在相同质量分数下,鼠李糖脂比皂素更易从单个分子缔合成为胶态的聚合物,从而优先吸附在固-液界面,改善表面张力,有更强的重金属增溶作用.

总而言之,随淋洗剂质量分数的增加,土壤中Cd去除率呈幂函数趋势增加^[9],当淋洗剂质量分数很小时,增加质量分数,Cd去除率增加明显;一定程度后,去除率增加缓慢.淋洗剂质量分数较低时,对于螯合剂来说增加淋洗剂质量分数,能够供给更多与Cd相结合的配位原子,对于表面活性剂,可以更好降低界面张力^[10].EDTMPA、PAA、柠檬酸、皂素对Cd去除率分别为49.17%、47.27%、47.65%、16.04%,螯合剂对Cd去除率比生物表面活性剂高,这与去除机理相关.因为螯合剂会提供大量的配体在溶液中,配体上的配位原子容易与重金属相互结合,配体间会生成螯合环,将重金属包裹起来并去除.生物表面活性剂作为一种天然的代谢产物,虽然有双亲性结构,但缺乏能够与重金属相互结合的配位键,因此,鼠李糖脂能够减少界面张力,改变土壤界面的性质,但是重金属并不能在淋洗过程中及时去除,去除率较低^[11].

伴随着pH不断升高,EDTMPA对Cd的去除率不断增大,在pH=9时去除率最大,为48.03%.因为在碱性条件下, OH^- 提高了磷酸基中双键氧原子亲核Fukui指数,从而使EDTMPA与Cd更易结合^[12].PAA和柠檬酸对Cd的去除率随pH的增大呈现先增后减的趋势,pH从6增加到9时,去除率分别从47.15%和47.65%降低到

40.07%及29.65%.PAA在水溶液中电离出大量的负电荷,形成静电场,使PAA以静电吸附的形式与Cd结合,但强酸强碱环境会破坏静电场,降低去除率^[3].柠檬酸去除土壤中Cd主要依靠螯合作用和酸溶作用,螯合作用占主导.柠檬酸的酸性较强,其电离常数为 $pK_1=3.13$, $pK_2=4.76$, $pK_3=6.40$,柠檬酸在水溶液中以 H_3Cit , H_2Cit^- , $HCit^{2-}$, Cit^{3-} 的形式存在,其中大部分电离成 Cit^{3-} ,当溶液pH改变时,各酸根离子占比会随之改变,当 $0 < pH < 4$ 时,柠檬酸以 H_3Cit , H_2Cit^- 为主, H_3Cit 含量随pH增加不断下降, H_2Cit^- 含量不断升高;pH=4时, H_2Cit^- 含量最高;当 $4 < pH < 6$ 时, H_2Cit^- 含量下降, $HCit^{2-}$ 快速增加, Cit^{3-} 略有增加,溶液中以 H_2Cit^- , $HCit^{2-}$ 为主要形态;当pH=6时, $HCit^{2-}$ 含量最高;当pH>6时,柠檬酸主要以 Cit^{3-} 形态存在.柠檬酸不同存在形态中,酸度强弱为 $H_2Cit^- > HCit^{2-} > Cit^{3-}$,酸度越强其酸溶作用越好;螯合能力大小为 $Cit^{3-} > HCit^{2-} > H_2Cit^-$.当pH<6时,增加pH虽然削弱了酸溶作用,但 Cit^{3-} , $HCit^{2-}$ 含量升高大大增强了螯合作用,所以Cd去除率随pH增加而升高;当pH>7时,增加pH严重降低酸溶作用,且 $HCit^{2-}$ 含量不断降低,造成Cd去除率降低.

随着淋洗时间的延长,5种淋洗剂对Cd的去除率增加速率逐渐趋慢.由于淋洗剂进入土壤后迅速与土壤中有效态的重金属进行结合生成络合物,使重金属从土壤中分离,而稳定态的重金属需要淋洗剂长时间的作用才能使其从土壤中脱落.土壤中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等非目标重金属在淋洗后期与淋洗剂络合也是去除率增幅下降的原因.同时,随着环境温度不断升高,分子间的相互运动速率变快, Cd^{2+} 和配位原子间的相互结合速率也随之增加,从而利于提高去除率.

作为淋洗的一个重要影响因素,液固质量比对污染物去除和提取都有着显著影响^[13].液固质量比为10:1时,EDTMPA、PAA、鼠李糖脂、柠檬酸、皂素对Cd的去除率为32.31%、29.64%、7.16%、31.83%、6.33%,比5:1时分别提升了10.94%、8.59%、3.21%、6.52%及2.86%,当液固质量比较低时,增加液固质量比对去除率影响显著,这是因为液固质量比较低导致Cd与淋洗剂混合不均,影响淋洗效果^[14].当液固质量比为40:1时,EDTMPA、PAA、鼠李糖脂、柠檬酸、皂素对Cd的去除率为49.33%、47.53%、16.69%、47.49%、13.76%,分别比30:1时提升了1.21%、1.76%、

1.76%, 2.17%, 0.85%。当液固质量比>10:1 时, 不同处理之间差异显著性逐渐减小, 说明淋洗剂与

重金属充分接触后, 淋洗剂含量增加不能显著提高重金属淋洗率。

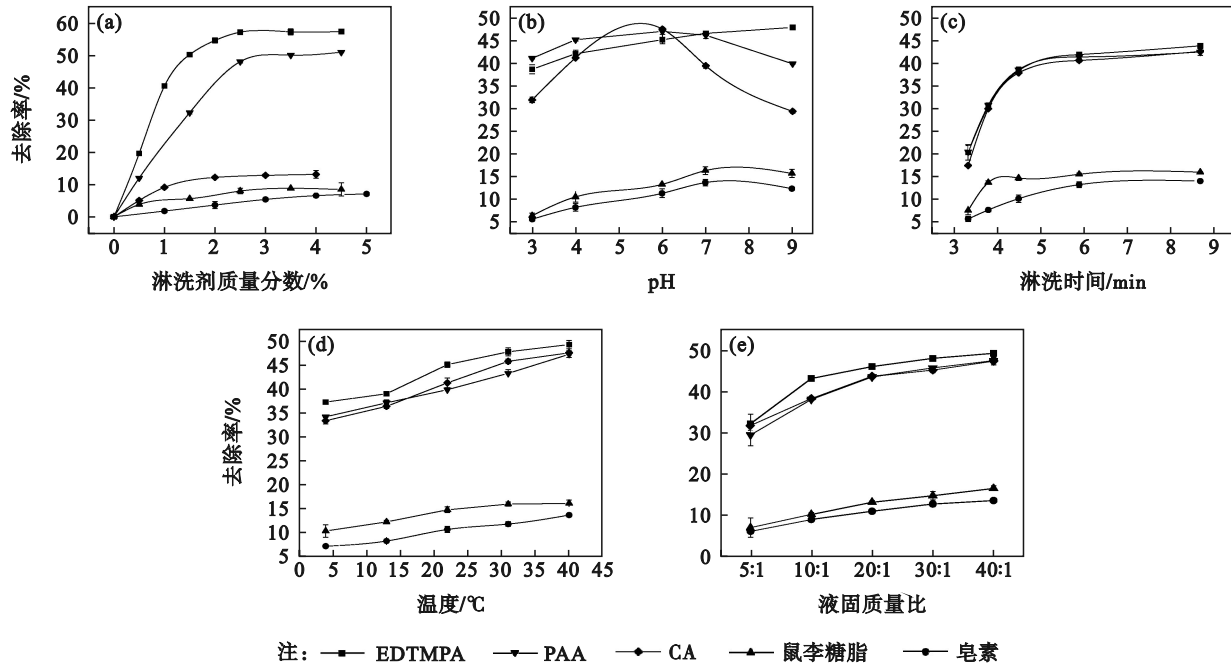


图 1 淋洗剂单独淋洗 Cd 的去除率影响因素

Fig. 1 Influencing factors on Cd removal rate of single washing agent (a)—淋洗剂质量分数; (b)—pH; (c)—淋洗时间; (d)—温度; (e)—液固质量比.

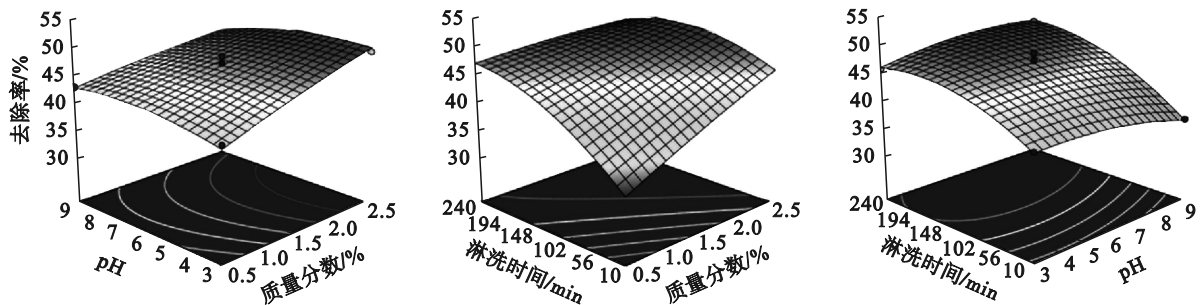
2.2 单独淋洗响应面优化研究

根据拟合方程建立 EDTMPA、PAA 淋洗土壤 Cd 的三维响应面图和等高线图(图 2, 图 3), 重点分析影响因素间的交互作用. 曲面越陡峭说明两因素间交互作用影响越大; 等高线的形状趋于圆形说明二者间交互作用不显著, 趋于椭圆说明二者间交互作用显著, 等高线的稀疏反映某一因素对响应值的影响程度^[15-16].

结果表明, pH 与 EDTMPA 质量分数之间有着显著的交互作用. 从图 2a 可以看出, 去除率随 pH 及质量分数的变化趋势均与单因素实验结果一致, 证明所建模型的可靠性. 曲面形状趋于平缓, 说明 Cd 去除率受质量分数和 pH 间交互作用的影响较小. 图 2b 与图 2a 对比, 响应面坡度更加陡峭, 等高线为椭圆形状, 说明质量分数和淋洗时

间的交互作用对去除率影响显著, 适当延长淋洗时间, 降低淋洗剂质量分数可获得相同去除率. 等高线沿淋洗时间及质量分数方向都较为密集, 说明二者对 Cd 去除率都有显著影响. 从图 2c 可以看出, 淋洗时间和 pH 二者交互作用对去除率有显著影响. 沿淋洗时间方向等高线比沿 pH 方向等高线密集, 说明淋洗时间对 Cd 去除率的影响比 pH 显著.

对于 PAA 淋洗, 4 个因素间都有较强相互作用. PAA 淋洗时产生静电作用, pH 会改变静电场强度, 进而改变质量分数对去除率的影响^[17]. 图 3a 等高线呈现出完整的椭圆趋势, 其对应的等高线限制预测值的最大值, 这表明二者之间具有良好交互作用^[2]. 图 3b 中的曲面最为陡峭, 淋洗时间和 pH 的共同作用较强, 所以, 在对影响因素进行优化的过程中, 应优先考虑 pH 和淋洗时间^[18].



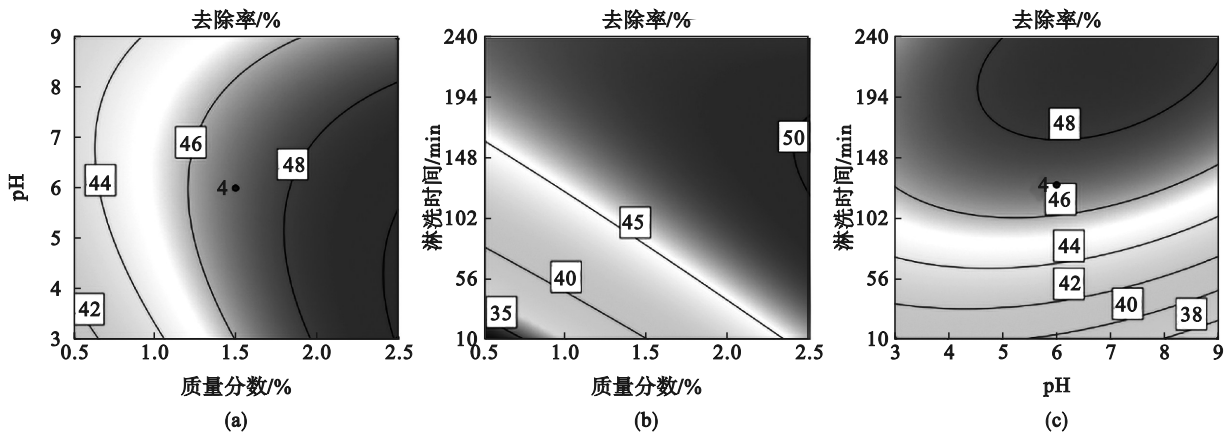


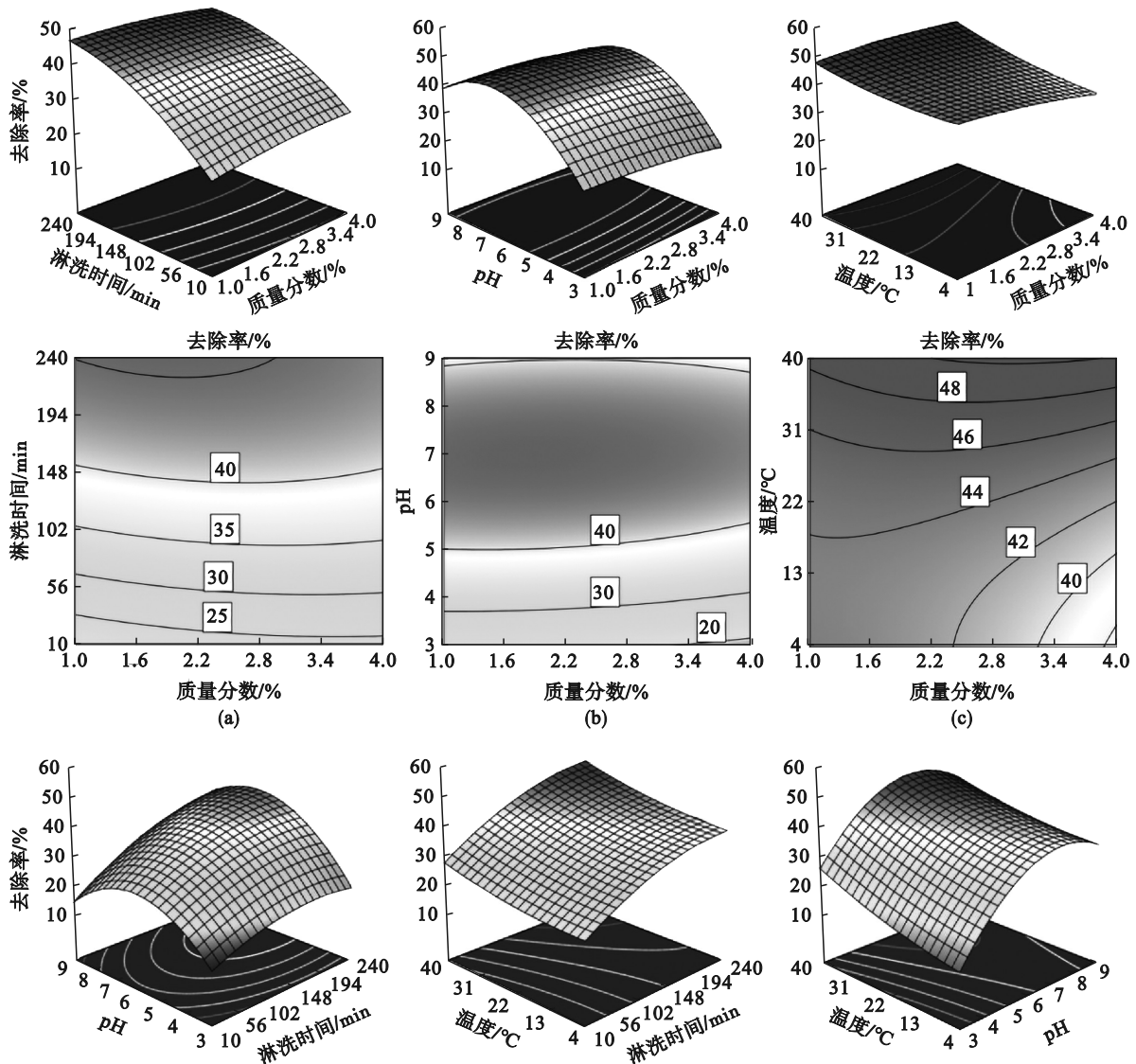
图 2 不同因素交互作用对 EDTMPA 单独淋洗 Cd 去除率的影响

Fig. 2 Effect of the interaction of different factors of EDTMPA on Cd removal rate

(a)—淋洗剂质量分数和 pH; (b)—淋洗剂质量分数和淋洗时间; (c)—pH 和淋洗时间.

利用 Design-expert 的优化功能,分析 EDTMPA 淋洗最佳参数为:淋洗时间 167 min, pH 5.7, 淋洗剂质量分数 2.3%, 此时 Cd 的去除率达 50.1%. 适宜 PAA 淋洗的操作条件为:淋洗剂质量分数 2.5%, 淋洗时间 240 min, pH 6, 温度 40 °C,

Cd 的去除率为 49.3%. 在优化参数条件下开展淋洗实验,测得 EDTMPA 及 PAA 对 Cd 去除率分别为 $(49.9 \pm 0.5)\%$ 和 $(49.2 \pm 0.3)\%$, 与预估值接近,说明该优化方法及所建立模型可靠.



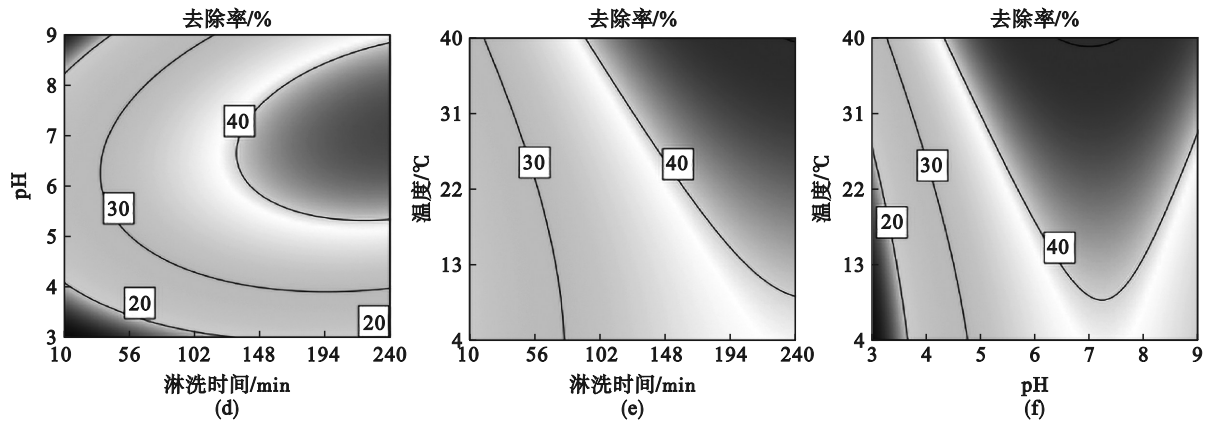


图3 不同因素交互作用对PAA单独淋洗Cd去除率的影响

Fig. 3 Effect of interaction between different factors of PAA on Cd removal rate

(a)—淋洗剂质量分数和淋洗时间; (b)—淋洗剂质量分数和pH; (c)—淋洗剂质量分数和温度;
(d)—淋洗时间和pH; (e)—淋洗时间和温度; (f)—pH和温度.

2.3 淋洗剂复合淋洗研究

图4a~4c为螯合剂与生物表面活性剂分步淋洗(用“-”表示),图4d为螯合剂与生物表面活性剂混合淋洗(用“+”表示)土壤Cd效果.研究表明,生物表面活性剂-螯合剂的分步淋洗有助于强化重金属去除率,且Cd去除率显著高于单一淋洗剂.例如,EDTMPA-皂素、EDTMPA-鼠李糖脂对Cd的去除率分别为53.66%和53.83%,比EDTMPA单独淋洗提高了2.43%及2.60%.调整淋洗顺序后,皂素-EDTMPA淋洗对Cd的去除率为68.21%,比EDTMPA淋洗提高了16.98%,鼠李糖脂-EDTMPA淋洗对Cd的去除率为70.77%,比EDTMPA单独淋洗提高了19.54%.结果表明,在分步淋洗中,螯合剂与表面活性剂去除Cd的机理起协同作用,将二者复合使用可提高去除率^[19].先加入生物表面活性剂,由于其双亲性,更易于与土壤结合,占据土壤表面的吸附位点,吸附在土壤上的生物表面活性剂会减少界面张力,改变界面性质,使Cd容易脱附;螯合剂又能够使脱落的Cd与配位原子结合,进一步从固相转移到液相洗脱^[20-21].同时,鼠李糖脂与螯合剂的协同作用强于皂素.

有机螯合剂CA、PAA、EDTMPA分别与生物表面活性剂鼠李糖脂、皂素混合淋洗时,鼠李糖脂与螯合剂会起到拮抗作用,降低了螯合剂的淋洗效率,其中EDTMPA与表面活性剂拮抗作用最为明显.当EDTMPA单独淋洗时,Cd的去除率为49.17%,当EDTMPA与鼠李糖脂混合淋洗时,Cd的去除率降低到32.75%.产生这种现象的原因可能包括:三种有机螯合剂均呈酸性,而鼠李糖脂在酸性条件下会产生沉淀,一方面产生的沉

淀会附着在土壤表面阻止重金属的解吸,另一方面加入鼠李糖脂会降低螯合剂的酸溶作用从而降低淋洗效率.

类似拮抗作用出现在PAA与皂素混合淋洗中,PAA单独淋洗时,Cd的去除率为47.27%,与皂素混合淋洗时,去除率下降至29.65%.这一现象与PAA去除重金属的机理有关,PAA是一种典型的均聚物和聚电解质.聚合在一起的PAA分子在水溶液中可以电离出羧基聚离子,其分子链上含有大量固定的负电荷,这些负电荷会诱发强静电场.分子动力学模拟证实,当PAA与钙离子结合时,PAA的羰基氧原子处于钙离子的第二、第三甚至更远的配位范围内,它们之间的相互作用很弱,这一过程主要通过非键相互作用.而皂素作为一种表面活性剂具有分散作用,会破坏PAA聚合物,从而降低淋洗效率.相反,EDTMPA、CA与皂素混合淋洗可起到协同作用,其中皂素与EDTMPA混合淋洗对Cd的去除率提升显著,Cd的去除率从14.01%提升到63.18%.混合淋洗效率提升主要有以下几个原因:首先,表面活性剂会降低土壤与混合溶液的界面张力,使土壤Cd解吸成水溶态更易被去除.同时皂素降低界面张力能够减少吸附在土壤表面的EDTMPA与重金属形成的螯合体的含量,使更多的Cd进入水相从而被去除.其次,Cd与螯合剂主要通过土壤成分进行离子交换而结合^[22-23],皂素会与EDTMPA竞争在土壤颗粒表面的吸附位点,从而减少在土壤上吸附的EDTMPA分子.研究表明水溶态螯合剂的质量分数与Cd的去除率呈线性正相关^[24].因此,皂素引起的EDTMPA在水土界面的分配关系可提升重金属的去除率.

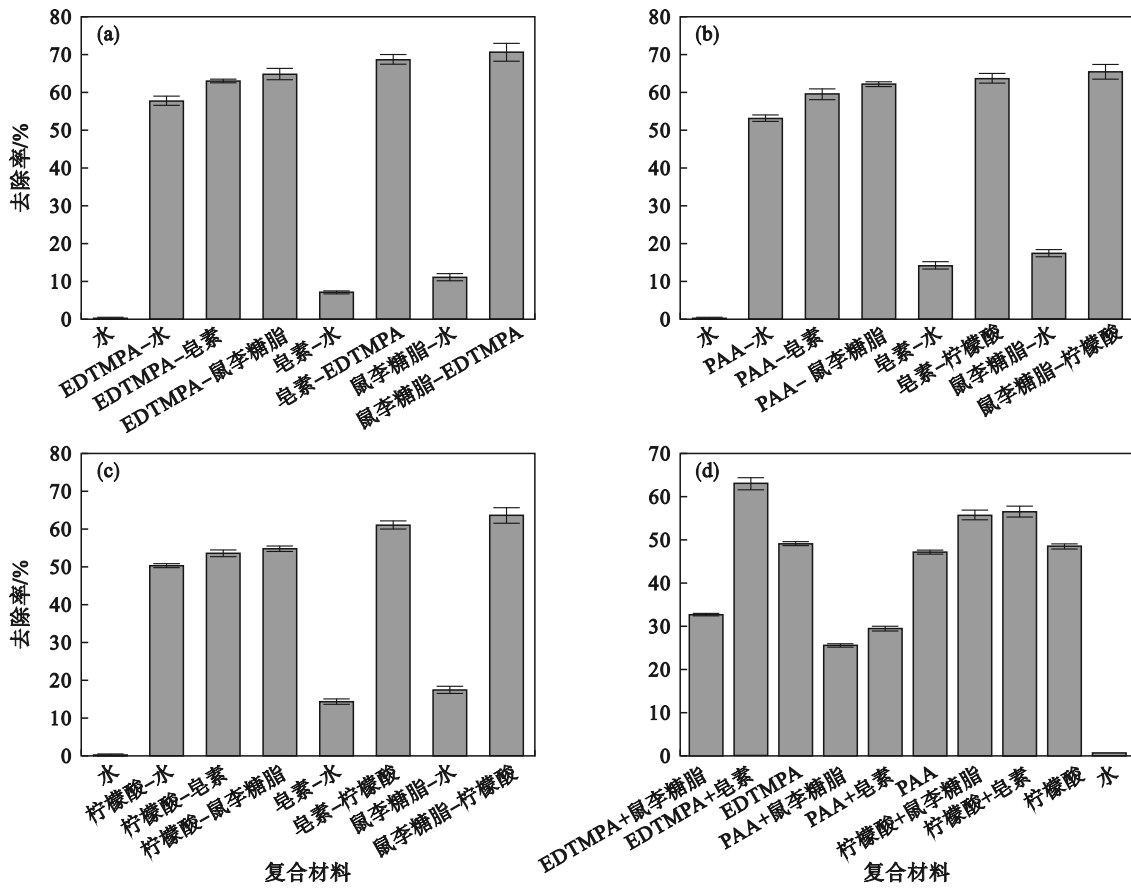


图 4 螯合剂强化生物表面活性剂淋洗 Cd 去除

Fig. 4 Cd removal by chelating agent enhanced biosurfactant

(a)—EDTMPA—表面活性剂; (b)—CA—表面活性剂; (c)—PAA—表面活性剂; (d)—EDTMPA+表面活性剂.

此外,土壤有机质会与重金属结合,不利于 Cd 的去除^[25].在淋洗前后土壤理化性质分析中,加入皂素后土壤有机质含量较 EDTMPA 单独淋洗明显降低,这是因为皂素作为表面活性剂,当质量分数大于临界胶束时,产生的胶束具有增溶作用,可使土壤中的有机质溶解于淋洗液中,从而使有机结合态的重金属进入水相而被去除.溶解态的有机质还可以吸附重金属离子,提升淋洗效率.并且,皂素作为表面活性剂有一定分散作用,令土壤变得稀疏松散,使截留在土壤颗粒间的重金属进入水溶液,有利于与 EDTMPA 发生螯合作用.

2.4 复合淋洗响应面优化研究

图 5 为不同影响因素交互作用对 EDTMPA+皂素淋洗 Cd 去除的影响三维立体响应面和等高线图.从响应面图可知沿复配比方向,去除率随复配比增加先升后减,说明少量皂素对 EDTMPA 去除 Cd 有促进作用,过量会影响 EDTMPA 发挥作用.因为皂素作为表面活性剂大于一定浓度时会生成胶束,少量胶束可以降低界面张力并包裹一定量 EDTMPA 与 Cd 形成的螯合物,使其易从土壤表面进入溶液. EDTMPA 所提供的酸性环境

也促进皂素与 Cd 发生作用,二者相互促进,去除率明显提升.但皂素过量时,形成的大量胶束会把 EDTMPA 分子包裹,影响配位螯合作用.响应面坡度较为陡峭,说明二者之间的交互作用对去除率的影响较为显著.沿复配比方向等高线更为密集,说明复对比对去除率的影响比 pH 显著.此外,复配比和温度及淋洗时间的交互作用对去除率的影响也较大.在实际应用中,适当升温及延长淋洗时间均可降低复配比,进而降低材料成本.同时,沿淋洗时间方向比沿温度方向等高线密集,说明淋洗时间和温度间存在显著交互作用,且淋洗时间对去除率的影响比温度显著.淋洗时间对去除率的影响随时间的延长逐渐减小,沿着 pH 方向,曲面呈现拱形,说明强酸强碱环境下可能会严重影响混合淋洗剂对 Cd 的去除率.

用 Design-expert 软件所建立的 Box-Behnken 模型优化出 EDTMPA+皂素淋洗最佳参数组合为:复配比为 1.3, pH=7, 温度 22 °C, 淋洗时间 240 min, 此时 Cd 的去除率为 65.16%. 在优化得到的参数条件下进行淋洗实验,能够测得 EDTMPA+皂素对 Cd 的去除率为 (63.85±0.5)%, 与预估值接近,说明优化方法及所建模型可靠.

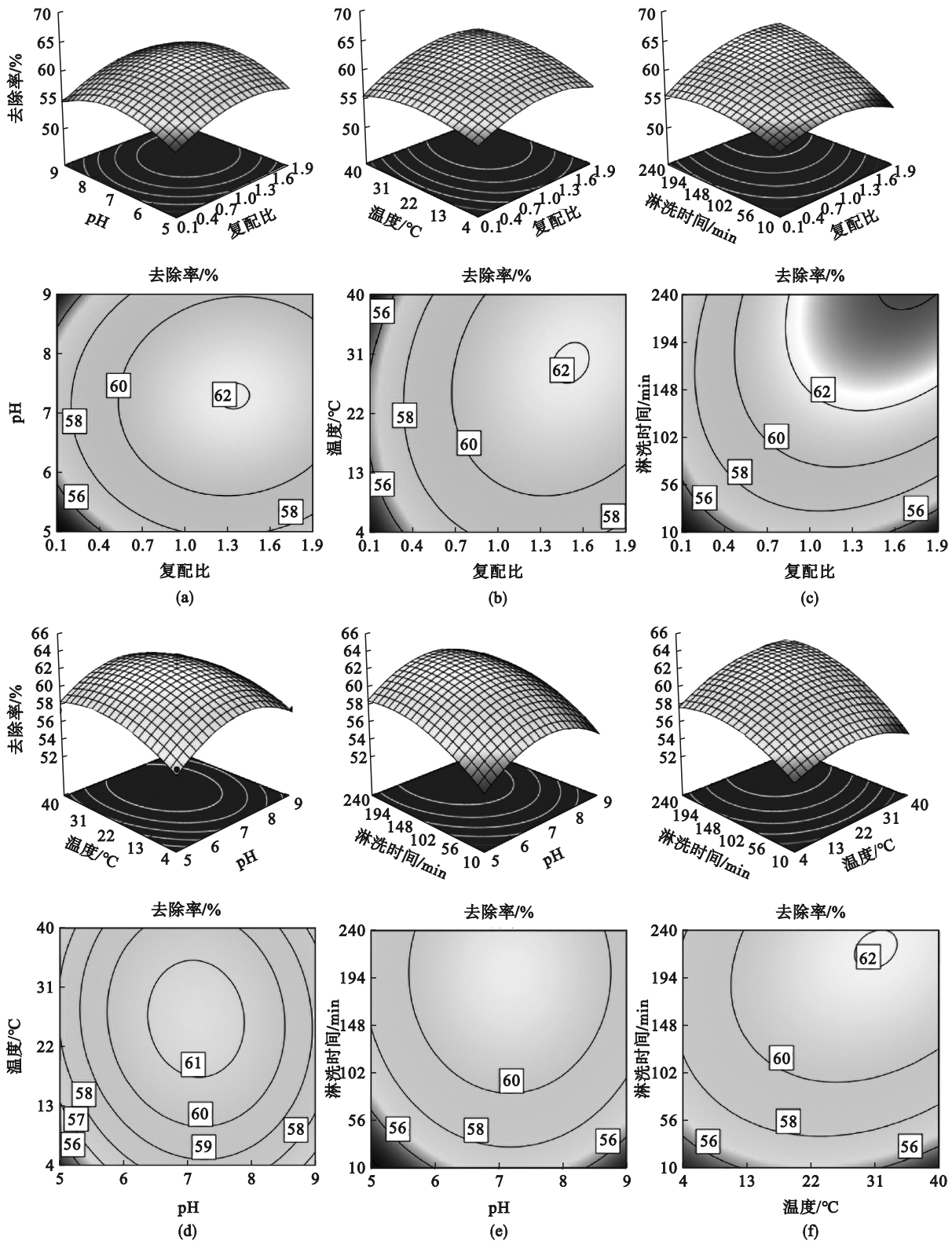


图5 不同因素交互作用对EDTMPA+皂素淋洗Cd去除的影响

Fig. 5 Effect of interaction of different factors on Cd removal by EDTMPA + saponin

(a)—复配比和pH; (b)—复配比和温度; (c)—复配比和淋洗时间;
 (d)—pH和温度; (e)—pH和淋洗时间; (f)—温度和淋洗时间.

3 结 论

1) 生物表面活性剂(鼠李糖脂、皂素)单独作

用对Cd污染土壤淋洗修复效果不佳,对Cd的最高去除率分别为16.69%和13.76%.固液质量比、pH、淋洗剂质量分数、淋洗时间和温度5个淋洗参数对去除率有显著影响.鼠李糖脂淋洗平衡时

间 30 min,最佳质量分数 5%,液固质量比 30:1,适宜温度 40 °C, pH 7;皂素淋洗平衡时间为 60 min,最佳质量分数 4%,液固质量比 30:1,温度 40 °C, pH 7.相比生物表面活性剂, EDTMPA, PAA, CA 三种螯合剂具有较高的 Cd 去除率,分别为 49.45%, 47.83%, 48.03%;螯合淋洗与固液质量比、pH、淋洗与淋洗剂质量分数淋洗时间和温度等参数密切相关。

2) EDTMPA 与 PAA 可显著增强生物表面活性剂的淋洗效率.分步淋洗效率高于单一淋洗,且淋洗顺序是影响去除率的重要因素.先加入表面活性剂,后加入螯合剂,对 Cd 污染土壤的修复效果较好,其中鼠李糖脂-EDTMPA 淋洗对 Cd 的去除率最高,为 70.77%。

3) 将 EDTMPA、PAA 与生物表面活性剂混合淋洗中,不同淋洗材料混合效果差异显著.鼠李糖脂与 EDTMPA 及 PAA 具有拮抗作用, EDTMPA 最为明显,对 Cd 的去除率比 EDTMPA 单独淋洗降低了 16.42%. PAA 与皂素混合淋洗也具有一定拮抗作用,对 Cd 的去除率比 PAA 降低了 17.62%. EDTMPA+皂素淋洗对重金属的去除率提升显著, Cd 去除率达 63.18%,比皂素单独淋洗提升 49.28%。

4) 响应面模型优化结果表明,对于 EDTMPA+皂素淋洗,淋洗时间、复配比、温度有较显著的影响, pH 的影响不显著,从弱到强影响顺序为 pH<温度<复配比<淋洗时间,两两因素间存在着交互作用.优化获得 EDTMPA+皂素淋洗的最佳参数条件为:复配比 1.3:1, pH 7, 温度 22 °C, 淋洗时间 240 min, 此时 Cd 去除率达到 65.16%.验证实验结果与优化结果近似。

参考文献:

- [1] 丁宁,徐贝妮,彭灿,等.表面活性剂淋洗去除高岭土中铜和铅的研究[J].环境科学与技术,2017,40(8):184-188.
(Ding Ning, Xu Bei-ni, Peng Can, et al. Research on washing of kaolinite to remove cadmium and lead by surfactants[J].*Environmental Science & Technology*, 2017, 40(8):184-188.)
- [2] 平安,魏忠义,李培军,等.有机酸与表面活性剂联合作用对土壤重金属的浸提效果研究[J].生态环境学报,2011,20(6):266-273.
(Ping An, Wei Zhong-yi, Li Pei-jun, et al. Study on the extractive effect of soil heavy metals with organic acids and surfactants[J].*Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(6):266-273.)
- [3] Feng W J, Zhang S R, Zhong Q M, et al. Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: properties, optimization, and risk assessment[J].*Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381(2):120-127.
- [4] Wang G Y, Zhang S R, Xu X 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(8):617-624.
- [5] Guo X F, Wei Z B, Wu Q T, et al. Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phyto availability: field experiments[J].*Chemosphere*, 2016, 147(4):412-419.
- [6] Hong K J, Tokunaga S, Kajiuchi T. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils [J].*Chemosphere*, 2002, 49(4):379-387.
- [7] Wei M, Chen J J, Wang X W. Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na₂EDTA, oxalic and phosphoric acid: optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks [J].*Chemosphere*, 2016, 156(3):252-261.
- [8] 方泽晨.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.
(Fang Yi-chen. Joint effect of sapindus saponins water extract and chelating agent in remediation of cadmium contaminated soil[D].Nanning:Guangxi University, 2019.)
- [9] Xia Z H, Zhang S R, Cao Y R, et al. Remediation of cadmium, lead and zinc in contaminated soil with CETSA and MA/AA[J].*Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366(15):177-183.
- [10] Saedi M, Li L Y, Grace J R, et al. Desorption and mobility mechanisms of co-existing polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in clays and clay minerals [J].*Journal of Environmental Management*, 2018, 65(4):123-131.
- [11] Han Y, Zhang C X, Zhu L, et al. Effect of alternating electromagnetic field and ultrasonic on CaCO₃ scale inhibitive performance of EDTMPS [J].*Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 153(7):152-159.
- [12] 张曙光.有机阻垢缓蚀剂作用机理的理论研究[D].南京:南京理工大学,2006.
(Zhang Shu-guang. Theoretical study on the operation mechanism of scale and corrosion inhibitors [D].Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2006.)
- [13] Zhang C X, Qiao Q Q, Piper J, et al. Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods[J].*Environmental Pollution*, 2011, 159(10):3057-3070.
- [14] Hu B F, Shao S, Ni H, et al. Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at province level [J].*Environmental Pollution*, 2020, 266(3):114-126.
- [15] 张泽志,韩春亮,李成未.响应面法在试验设计与优化中的应用[J].河南教育学院学报(自然科学版),2011,20(4):49-56.
(Zhang Ze-zhi, Han Chun-liang, Li Cheng-wei. Application of response surface method in experimental design and optimization [J].*Journal of Henan Institute of Education (Natural Science Edition)*, 2011, 20(4):49-56.)
- [16] Mukhopadhyay S, Mukherjee S, Adnan N F, et al. Ammonium-based deep eutectic solvents as novel soil washing agent for lead removal [J].*Chemical Engineering Journal*, 2016, 294(3):316-322.
- [17] Guan Q Y, Zhao R, Pan N H, et al. Source apportionment of heavy metals in farmland soil, China: comparison of three

- receptor models [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 237(10):177-192.
- [18] Deng M H, Zhu Y W, Shao K, et al. Metals source apportionment in farmland soil and the prediction of metal transfer in the soil-rice-human chain [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 260:92-101.
- [19] Toth 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(5): 299-309.
- [20] Shahid M, Xiong T, Castrec-rouelle M, et al. Water extraction kinetics of metals, arsenic and dissolved organic carbon from industrial contaminated poplar leaves [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 12:9-27.
- [21] 王玉军,刘存,周东美.客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状——关于《全国土壤污染状况调查公报》中有关问题的讨论和建议[J].*农业环境科学学报*,2014,33(8):95-103.
(Wang Yu-jun, Liu Cun, Zhou Dong-mei. A critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in China: discussion and suggestion of relevant issues on *Report on the national general survey of soil contamination* [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8):95-103.)
- [22] North A E, Sarpong-Kumankomah S, Bellavie A R, et al. Environmentally relevant concentrations of aminopolycarboxylate chelating agents mobilize Cd from humic acid [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 57(1):249-257.
- [23] Schmidt C K, Brauch H J. Occurrence, fate and relevance of aminopolycarboxylate chelating agents in the Rhine Basin, Germany [J]. *The Rhine*, 2005, 59(2):685-691.
- [24] Tsang D, Yip T, Lo I. Kinetic interactions of EDDS with soils. 2. Metal-EDDS complexes in uncontaminated and metal contaminated soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3):837-842.
- [25] Zhang W H, Tsang D, Lo I. Removal of Pb and MDF from contaminated soils by EDTA- and SDS-enhanced washing [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(11):2025-2034.