

网络出版时间:2014-07-09 11:51

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.08.020

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.08.020.html

不同淋洗剂对污染塋土中 Cu、Pb 的淋洗修复研究

邓红侠^a, 刘霞^b, 王建涛^b, 王力^b, 杨亚莉^a, 杨亚提^a

(西北农林科技大学 a 理学院, b 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] 【目的】研究不同条件下螯合剂乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)、柠檬酸(CIT)和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、生物表面活性剂鼠李糖脂(RL2)对污染塋土中铜、铅的淋洗效果,并对淋洗机制进行探讨。【方法】以铜、铅单一污染的塋土为研究对象,分别加入 2 种螯合剂(EDTA、CIT)和 2 种表面活性剂(SDS、RL2),采用批次试验方法,分析淋洗剂浓度、pH、背景电解质(NaNO_3 和 NaCl)、水(mL)土(g)比、淋洗次数对污染塋土中 Cu 和 Pb 的淋洗百分率的影响,探索不同淋洗剂淋洗污染塋土中 Cu 和 Pb 的最佳条件。【结果】在相同浓度下,EDTA 和 CIT 对污染塋土中 Cu 的淋洗百分率明显高于其他淋洗剂,EDTA 对 Pb 的淋洗百分率明显高于其他淋洗剂。淋洗 4 次后,4 种淋洗剂对污染塋土中 Cu 的淋洗能力由大到小为 $\text{CIT} > \text{EDTA} > \text{RL2} > \text{SDS}$,对污染塋土中 Pb 的淋洗能力为 $\text{EDTA} > \text{RL2} > \text{CIT} > \text{SDS}$ 。EDTA 和 CIT 溶液淋洗塋土中 Cu 和 Pb 的最适条件为:水土比 20(mL):1(g)、淋洗剂浓度 0.01 mol/L、pH=7、无背景电解质;当水土比为 20(mL):1(g)、RL2 溶液浓度为 0.02 mol/L、pH=8、无背景电解质条件下,RL2 对污染塋土中 Cu、Pb 的淋洗效果最佳。【结论】EDTA、CIT 和 RL2 可以有效去除污染塋土中的 Cu,EDTA 可作为石灰性污染塋土中 Pb 的最佳淋洗剂,而 SDS 不宜作为污染性土壤的淋洗剂。

[关键词] 螯合剂;表面活性剂;铜;铅;塋土;淋洗修复

[中图分类号] X53

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2014)08-0191-08

Leaching remediation of copper and lead in contaminated Lou soil using different eluents

DENG Hong-xia^a, LIU Xia^b, WANG Jian-tao^b, WANG Li^b, YANG Ya-li^a, YANG Ya-ti^a

(a College of Science, b College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】The purpose of this paper was to study the effects of ethylenedinitrilo-tetraacetic acid disodium salt (EDTA), citric acid (CIT), sodium dodecyl sulfate (SDS) and rhamnolipid (RL2) under different conditions on the leaching remediation of Cu and Pb contaminated Lou soil, and to analyze the leaching mechanisms. 【Method】Two chelating agents (ethylenedinitrilo-tetraacetic acid disodium salt (EDTA) and citric acid (CIT)) and two surfactants (Sodium dodecyl sulfate (SDS) and rhamnolipid (RL2)) were added in single Cu or Pb contaminated Lou soil to study the effects of concentration, pH, background electrolytes (NaNO_3 and NaCl), ratio of water to soil, and leaching times on removal rates of Cu and Pb from Lou soil using batch desorption tests. The optimal conditions of different eluents in leaching Cu and Pb from contaminated Lou soil were chosen as well. 【Result】Under same concentration, leaching rates of Cu using EDTA and CIT were higher than other eluents and leaching rates of Pb using EDTA were higher than other eluents. After 4 times leaching, the leaching rates of Cu in contaminated Lou soil were in a de-

[收稿日期] 2013-06-08

[基金项目] 陕西省科技攻关计划项目(2014K02-12-02)

[作者简介] 邓红侠(1968—),女,陕西岐山人,实验师,在职硕士,主要从事环境毒理与资源清洁利用研究。

E-mail: Denghx822@163.com

[通信作者] 杨亚提(1964—),女,陕西乾县人,副教授,博士,主要从事环境毒理研究。E-mail: yatiyang@nwsuaf.edu.cn

creasing order of CIT>EDTA>RL2>SDS, and the leaching rates of Pb were in a decreasing order of EDTA>RL2>CIT>SDS. The optimal conditions of EDTA and CIT solutions were: water to soil ratio 20 : 1, eluents concentration 0.01 mol/L, pH 7, and no background electrolyte. The best leaching rates of Cu and Pb was obtained using RL2 with concentration of 0.02 mol/L, pH of 8, and without background electrolyte. 【Conclusion】 EDTA, CIT and RL2 could effectively remove Cu from contaminated Lou soil while EDTA was effective to remove Pb. SDS could not be used as leaching agent for leaching remediation of Lou soil.

Key words: chelating agent; surfactant; copper; lead; Lou soil; leaching remediation

目前,我国水资源和土壤中的重金属污染非常严重。2006 年之前,环境保护部曾从 30 万 hm^2 的基本农田保护区中抽取 3.6 万 hm^2 进行了土壤重金属含量的测定,结果显示重金属超标率达 12.1%^[1]。由于有毒重金属在土壤环境中的污染过程具有隐蔽性、稳定性及不可逆性等特点,因此土壤中有毒重金属污染的修复研究一直是环境科学领域的热点。用有效淋洗剂淋洗重金属污染土壤,被认为是一项高效、能彻底治理土壤重金属污染的技术^[2-3]。常用的淋洗剂有无机酸溶液(HCl 和 HNO_3 等)、有机酸溶液(柠檬酸和酒石酸等)、人工合成的螯合剂(EDTA 和 DTPA 等)和表面活性剂等^[4-8]。研究结果表明,无机酸、EDTA 和 DTPA 均能有效去除土壤中的重金属离子^[6],但无机酸的使用会导致土壤结构的破坏,化学合成的螯合剂、表面活性剂通常对环境有害,且不易生物降解,会对土壤产生二次污染。目前,人们开始利用对生态环境无毒的生物表面活性剂修复受重金属污染的土壤。生物表面活性剂(biosurfactant)具有羟基、羧基等特征基团,且环境相容性好、化学结构多样、成本低廉、易于回收利用,近年来已成为前景很好的重金属污染修复剂^[9-16]。时进钢等^[17]研究了鼠李糖脂对沉积物中重金属的去除作用,表明鼠李糖脂对沉积物中的 Cd 和 Pb 有明显的去除作用。

目前,在重金属污染土壤的修复研究中,关于不同淋洗剂尤其是表面活性剂对于石灰性土壤淋洗规律和效率的研究还较少。为此,本试验以陕西石灰性土壤娄土为研究对象,用常用的螯合剂 EDTA、柠檬酸(CIT)以及合成表面活性剂(SDS)和生物表面活性剂鼠李糖脂(RL2)作为淋洗剂,探讨不同淋洗剂对重金属 Cu、Pb 污染娄土的最佳淋洗条件以及淋洗效果,分析不同淋洗剂去除重金属离子的机理,以期对石灰性土壤中重金属污染的修复提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和土壤

1.1.1 主要试剂 本试验选用 2 种螯合剂:乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA,分析纯,西安化学试剂厂);柠檬酸(CIT,分析纯,天津博远化工股份有限公司)。2 种阴离子型的表面活性剂:十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯,天津市河北区海晶精细化工厂);鼠李糖脂(RL2,西安罗森伯科技有限公司)。

1.1.2 土壤 供试原土采集于西北农林科技大学试验农场。采样深度为 0~20 cm,样品经自然风干、研碎过孔径 1 mm 筛,放入烘箱(105 $^{\circ}\text{C}$)烘干后储存于广口瓶中备用。供试土壤 pH 为 8.66, CaCO_3 含量 75.5 g/kg,有机质含量 11.2 g/kg,物理黏粒(粒径<0.01 mm)含量 452.2 g/kg,CEC 为 20.60 cmol/kg^[18];游离 Fe_2O_3 含量 59.10 g/kg,矿物组成以伊利石为主,含有少量蛭石^[19]。采用王水-高氯酸消煮-火焰原子吸收法(TAS-990 原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司)测定铜含量为 160.68 mg/kg,铅含量为 78.25 mg/kg。

1.2 试验方法

1.2.1 Cu、Pb 污染土壤的模拟 设置外加重金属 Cu、Pb 含量分别为 400.00 和 500.00 mg/kg。称 30.0 g CuSO_4 和 23.97 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 分别加入到 30.0 kg 供试娄土中。上述污染土壤分别间歇搅拌 1 个星期后,放置 1 个月,自然风干,磨细过孔径 1 mm 筛备用。模拟污染娄土中不同形态的重金属采用 Sposito 顺序提取法^[20]提取,采用火焰原子吸收法测定不同形态 Cu、Pb 的含量(表 1),在测定过程中应用插入标准法进行质量控制,以下各项试验内容的测定过程与之相同。

有研究表明,重金属的形态与生物有效性有密切关系^[21]。重金属的交换态、吸附态是生物的直接可利用态,可作为重金属生物毒害的直接评价指标;

重金属的碳酸盐结合态、有机结合态可作为生物的潜在可利用态,是重金属生物潜在毒害的评价指标;

而残余态和硫化物残余态则对生物的可利用性贡献不大。

表 1 污染娄土中不同形态 Cu、Pb 的含量

Table 1 Contents of Cu and Pb at different forms in Lou soil			mg/kg		
土壤类型 Soil type	不同形态的 Cu Form of Cu	含量 Content	土壤类型 Soil type	不同形态的 Pb Form of Pb	含量 Content
Cu 污染土壤 Cu contaminated soil	交换态 Exchangeable	15.47	Pb 污染土壤 Pb contaminated soil	交换态 Exchangeable	10.04
	吸附态 Adsorbed	39.70		吸附态 Adsorbed	10.63
	碳酸盐结合态 Carbonate	89.86		碳酸盐结合态 Carbonate	29.53
	有机结合态 Organic	138.66		有机结合态 Organic	390.39
	硫化物残余态 Sulfide residual	115.58		硫化物残余态 Sulfide residual	87.99
	残余态 Residual	45.64		残余态 Residual	20.67
	总量 Total	444.91		总量 Total	549.25

1.2.2 不同浓度淋洗剂对污染娄土的淋洗 称取原土和污染娄土各 1.00 g,置于一系列 100 mL 塑料离心管中,分别加入 20 mL 不同浓度的 EDTA、CIT、SDS 和 RL2 溶液,使其浓度梯度为 0,0.000 5,0.001,0.005,0.01,0.015,0.02 mol/L。溶液的 pH 均用 0.1 mol/L HNO₃ 和 NaOH 调至 7.0,每处理重复 3 次。将上述溶液于 25 ℃条件下振荡 4 h^[22](预试验中此时间下娄土中 Cu、Pb 的解吸与吸附达到了平衡状态),5 000 r/min 离心 10 min,过孔径 0.45 μm 滤膜,溶液中 Cu、Pb 的质量浓度用火焰原子吸收法测定。

1.2.3 不同 pH 淋洗剂对污染娄土的淋洗 称取原土和污染娄土各 1.00 g,置于一系列 100 mL 塑料离心管中,分别加入 20 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 EDTA、CIT、SDS 和 RL2 溶液,设置 EDTA、CIT、SDS 溶液的 pH 梯度分别为 2,4,6,8,10,RL2 溶液的 pH 梯度为 6,8,10,12(RL2 在酸性溶液中不溶)。其余步骤同 1.2.2。

1.2.4 不同浓度背景电解质对淋洗剂淋洗污染娄土的影响 称取原土和污染娄土各 1.00 g,置于一系列 100 mL 塑料离心管中,分别加入 20 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 EDTA、CIT、SDS 和 RL2 溶液,背景电解质 NaNO₃ 的浓度分别设为 0,0.005,0.01,0.1,0.5 mol/L,背景电解质 NaCl 的浓度分别设为 0,0.005,0.01,0.1,0.5 mol/L。其余步骤同 1.2.2。

1.2.5 不同水(mL)土(g)比及淋洗次数对污染娄土淋洗的影响 称取原土和污染娄土各 1.00 g,置于一系列 100 mL 塑料离心管中,分别加入 10,20,30 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 EDTA、CIT、SDS 和 RL2 溶液,其余步骤同 1.2.2。在离心后的土壤中再加入 20 mL 上述溶液,用同样方法连续淋洗 4 次,用火焰原子吸收法测定各次淋洗液中 Cu、Pb 的

质量浓度。

1.2.6 Cu、Pb 淋洗量及淋洗百分率的计算 计算公式如下:

$$q=C\times V/m。$$
 (1)

式中: q 为淋洗剂对土壤中 Cu、Pb 的淋洗量,mg/kg; C 为淋洗溶液中 Cu、Pb 的质量浓度,mg/L; V 为淋洗溶液体积,L; m 为土样质量,kg。

$$\text{淋洗百分率}=(\text{淋洗量}\div\text{土样中重金属总量})\times 100\%。$$
 (2)

2 结果与分析

2.1 不同浓度淋洗剂对污染娄土中 Cu、Pb 淋洗效果的影响

图 1 为 EDTA、CIT、SDS 和 RL2 对污染土壤中 Cu、Pb 的淋洗曲线。由于不同浓度淋洗剂对原土中 Cu、Pb 的淋洗百分率均小于 5%,且淋洗效果无差异,故略去原土的淋洗曲线。

2.1.1 螯合剂的淋洗效果 从图 1 可以看出,随着 EDTA 浓度从 0.000 5 mol/L 增加到 0.005 mol/L,土壤中 2 种重金属 Cu、Pb 的淋洗百分率也相应增加,且增加的幅度较大;当 EDTA 浓度从 0.01 mol/L 继续增加到 0.02 mol/L 时,淋洗百分率增加幅度较小,可见 0.01 mol/L 为 EDTA 最适的淋洗浓度,在该浓度下 EDTA 对 Cu、Pb 2 种重金属的淋洗百分率分别为 63.73% 和 88.48%,可知 EDTA 对 Pb 的去除效果明显优于对 Cu 的去除效果。Mulligan 等^[23]的研究结果表明,交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态等 3 种结合形态的重金属离子,其移动能力和生物有效性都比较高,环境风险也较大,通过土壤淋洗能有效去除这 3 种结合形态的重金属离子;而以有机态和残余态结合的重金属,其移动能力和生物有效性都非常低,环境风险也较低,并且很难去除。通过表 1 计算可知,污染娄土中 Cu 以交换

态、吸附态、碳酸盐结合态和有机结合态形式存在的量占 Cu 总量的 63.76%，而 Pb 为 80.21%，这与 0.01 mol/L EDTA 淋洗 Cu、Pb 的百分率接近，说

明 EDTA 能有效去除 缕土中交换态、吸附态、碳酸盐结合态和部分有机结合态重金属，而对硫化物残余态和残余态重金属的作用效果不明显。

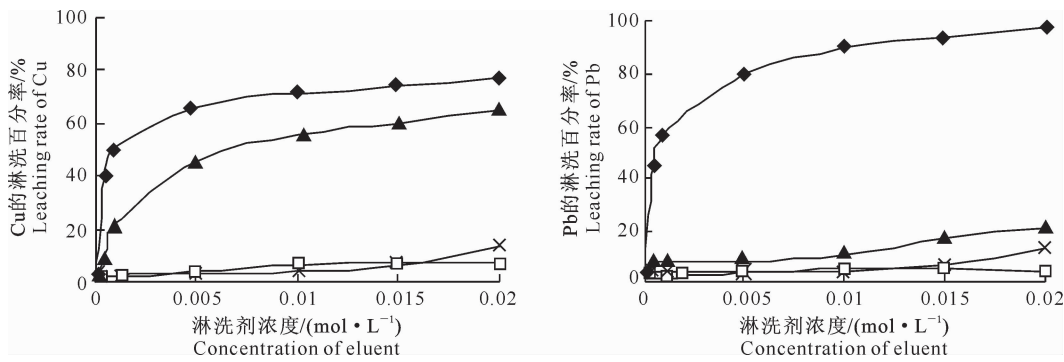


图 1 不同浓度淋洗剂对污染缕土中 Cu、Pb 的淋洗曲线
—◆—, EDTA; —▲—, CIT; —□—, SDS; —×—, RL2

Fig. 1 Leaching curves of eluents with different concentrations on Cu and Pb contaminated Lou soil

从图 1 还可以看出,随着 CIT 浓度的增加,CIT 对污染缕土中 Cu 的淋洗百分率的变化趋势与 EDTA 相同,但其对 Cu 的淋洗百分率低于 EDTA,当 CIT 浓度为 0.02 mol/L 时,其对 Cu 的淋洗百分率最高,为 58.68%;随着 CIT 浓度的增大,CIT 对污染缕土中 Pb 的淋洗百分率增加幅度较小,当 CIT 浓度为 0.02 mol/L 时,其对 Pb 的淋洗百分率最高,但仅为 23.39%。由此可知,CIT 对污染缕土中 Cu 的淋洗效果较好,这归因于 CIT 对 Cu 的络合能力 ($\lg K_{\text{稳}}=14.2$) 强于 Pb ($\lg K_{\text{稳}}=4.4$)^[24]。通过表 1 计算可知,污染缕土中 Cu 以交换态、吸附态、碳酸盐结合态形式存在的量占总量的 32.59%,而 Pb 为 9.14%,说明 CIT 也能有效去除缕土中交换态、吸附态、碳酸盐结合态和少部分有机结合态重金属 Cu 和 Pb。

2.1.2 表面活性剂的淋洗效果 图 1 表明,表面活性剂 RL2 和 SDS 对污染缕土中 Cu、Pb 的淋洗能力远低于 EDTA。当 RL2 浓度从 0 增加到 0.01 mol/L,其对缕土中 2 种重金属的淋洗百分率增加幅度很小;当 RL2 浓度从 0.01 mol/L 继续增加到 0.02 mol/L 时,淋洗百分率增加幅度稍大,0.02 mol/L RL2 对缕土中 Cu、Pb 的淋洗百分率分别为 13.54% 和 13.04%,这一结果与 Neilson 等^[15]用鼠李糖脂淋洗铅污染土壤时对铅的去除率(14.2%)接近。Ochoaloza 等^[25]采用离子交换树脂技术对鼠李糖脂与各种金属离子络合的稳定常数进行了研究,发现当 pH=6.9 时,鼠李糖脂与各种金属离子络合的稳定常数大小顺序为 $\text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} >$

$\text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+}$,由此也说明本研究结果,即 RL2 对 Cu 的淋洗能力大于 Pb。通过表 1 计算可知,试验土壤中 Cu 以交换态、吸附态形式存在的量占总量的 12.41%,与 RL2 淋洗缕土中 Cu 的百分率接近,说明 RL2 能有效去除缕土中交换态、吸附态结合的 Cu;而 Pb 以交换态、吸附态和碳酸盐结合态形式存在的量占总量的 9.14%,说明 RL2 可以去除缕土中交换态、吸附态和碳酸盐结合态的 Pb。

从图 1 可以看出,SDS 对污染缕土中 Cu 的最大淋洗百分率为 7.72%,该结果较 Ramamurthy 等^[5]用 SDS 对污染砂土中 Cu 的淋洗百分率高;SDS 对污染缕土中 Pb 的最大淋洗百分率为 5.56%,且随着 SDS 浓度的增加淋洗百分率变化不大。由淋洗百分率值和表 1 可知,SDS 只能淋洗缕土中部分交换态及吸附态的 Cu 和 Pb。

有研究表明,表面活性剂对于重金属的淋洗作用基于离子交换、沉淀溶解、反电荷离子交换 3 种机制^[26-27]。当表面活性剂浓度低于临界胶束浓度(CMC)时,表面活性剂存在形式为单分子状态,其对重金属的洗脱作用以离子交换为主;而当表面活性剂浓度高于 CMC 时,洗脱机制则以反电荷离子交换或者沉淀溶解为主,表面活性剂胶束不能直接发生离子交换。Miller^[28]提出,生物表面活性剂可能通过 2 种方式促进土壤中重金属的解吸,一是与土壤液相中的游离金属离子络合;二是通过降低界面张力使土壤中重金属离子与表面活性剂直接接触,从而改变表面性质,削弱金属离子与土壤之间的黏附性,促进金属离子与土壤分离及金属离子与生物表面活性剂的络合。本研究中,当 RL2 浓度大于

其 CMC (0. 000 1 mol/L) 时,金属离子是通过与 RL2 的胶束结合而得以去除的。而 SDS 的 CMC 为 0. 008 mol/L,本试验中,当 SDS 浓度小于其 CMC 时,随着 SDS 浓度的增加,其对 Cu 的淋洗百分率增加;当 SDS 浓度大于其 CMC 时,重金属的淋洗百分率基本不变并有下降趋势,这与 SDS 和楼土中 Ca^{2+} 的沉淀损失有关,因为本试验发现,当 SDS 淋洗液浓度较大时,淋洗后的溶液呈现浑浊现象。

2.2 不同 pH 淋洗剂对污染楼土中 Cu、Pb 淋洗效果的影响

土壤溶液 pH 是影响土壤吸持重金属离子及重金属离子移动能力的决定性因素之一。由图 2 可以看出,随着 EDTA 溶液 pH 从 2 增加到 8,其对楼土中 Cu 的淋洗百分率稍有降低,但变化不大,而对楼土中 Pb 的淋洗百分率呈下降趋势,但淋洗百分率在 80% 以上,说明 EDTA 溶液能在比较广泛的 pH

范围(2~8)内对 Cu 和 Pb 进行有效的淋洗。这与 Wasay 等^[29]的研究结果一致,其作用机制在于 EDTA 对于重金属离子有极强的络合能力,因为 EDTA 在 pH 3~6 时仍主要以 $\text{H}_2[\text{EDTA}]^{2-}$ 的形式存在,而在该 pH 范围内,土壤重金属离子主要以二价形式存在,因此,EDTA 仍能与重金属离子形成稳定的螯合物。考虑到实际土壤的弱碱性,EDTA 溶液 pH 选择在中性范围内比较合理。

图 2 还表明,当 $\text{pH} < 4$ 时,CIT 对污染楼土中 Cu 的淋洗百分率呈上升趋势;当 $\text{pH} > 4$ 时,CIT 对污染楼土中 Cu 的淋洗百分率呈下降趋势,可能与 pH 增加导致 Cu 产生氢氧化物沉淀有关。不同 pH CIT 对污染楼土中 Pb 的淋洗百分率影响不大,主要是由于 CIT 对 Pb 的络合能力较小($\lg K_{\text{稳}} = 4. 4$)。

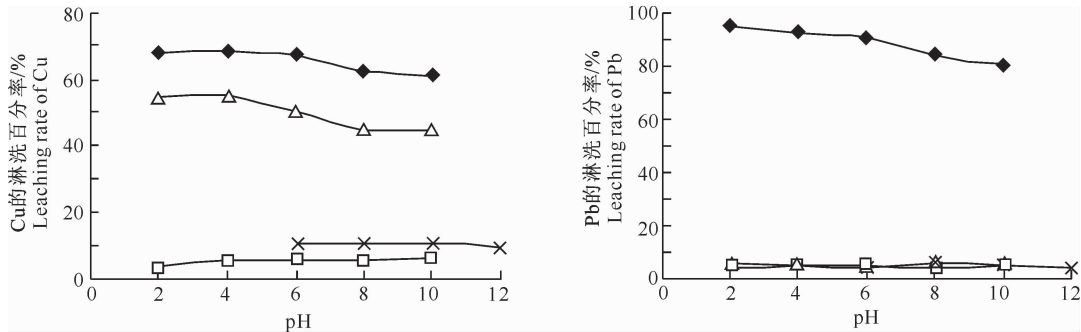


图 2 不同 pH 淋洗剂对污染楼土中 Cu、Pb 的淋洗曲线

—◆—, EDTA; —△—, CIT; —□—, SDS; —×—, RL2

Fig. 2 Leaching curves of eluents at different pH on Cu and Pb contaminated Lou soil

不同 pH 的 2 种表面活性剂 SDS 和 RL2 对污染楼土中 Cu、Pb 的淋洗百分率影响不大,这与赵保卫等^[30]研究的溶液 pH 对表面活性剂洗脱 Cu 有显著影响的结果不同,这可能与土壤类型有关。由于石灰性土壤属于偏碱性,具有较强的对酸碱的缓冲性能,溶液 pH 的变化对土壤悬液的 pH 影响不大;而且当 pH 值较低时,表面活性剂与石灰性土壤中 CaCO_3 溶解产生的 Ca^{2+} 形成沉淀,从而对土壤中 Cu、Pb 的淋洗效果变差。总体而言,不同 pH 淋洗剂对污染楼土中 Cu、Pb 的淋洗效果影响不大。

2.3 不同浓度背景电解质对淋洗剂淋洗污染楼土中 Cu、Pb 效果的影响

从图 3 可以看出,以 NaNO_3 作背景电解质时,随着 NaNO_3 浓度的增加,EDTA 和 CIT 对污染楼土中 Cu 的淋洗百分率变化不大。随着 NaNO_3 浓度从 0 升为 0. 01mol/L,RL2 和 SDS 对 Cu 的淋洗

百分率明显降低;之后随着 NaNO_3 浓度的增加,RL2 和 SDS 对 Cu 的淋洗百分率变化较小。随着 NaNO_3 浓度的增加,4 种淋洗剂对污染楼土中 Pb 的淋洗百分率影响不大。而用 NaCl 作背景电解质时,当 NaCl 浓度从 0 变化为 0. 01 mol/L 时,4 种淋洗剂对污染楼土中 Cu 的淋洗百分率均有明显降低;随着 NaCl 的浓度从 0. 01 mol/L 增加到 0. 5 mol/L,Cu 的淋洗百分率基本保持不变。4 种淋洗剂对楼土中 Pb 的淋洗百分率随着 NaCl 浓度的增加而升高。这是由于随着 NaCl 浓度的增加, Cl^- 可以与 Pb^{2+} 生成络合物而使更多的 Pb^{2+} 淋洗出来,因此背景电解质浓度的增加导致 4 种淋洗剂对 Pb 的淋洗百分率增加,且对 EDTA 的淋洗效果影响最大。从经济实用角度综合考虑,应选择无背景电解质的淋洗剂。

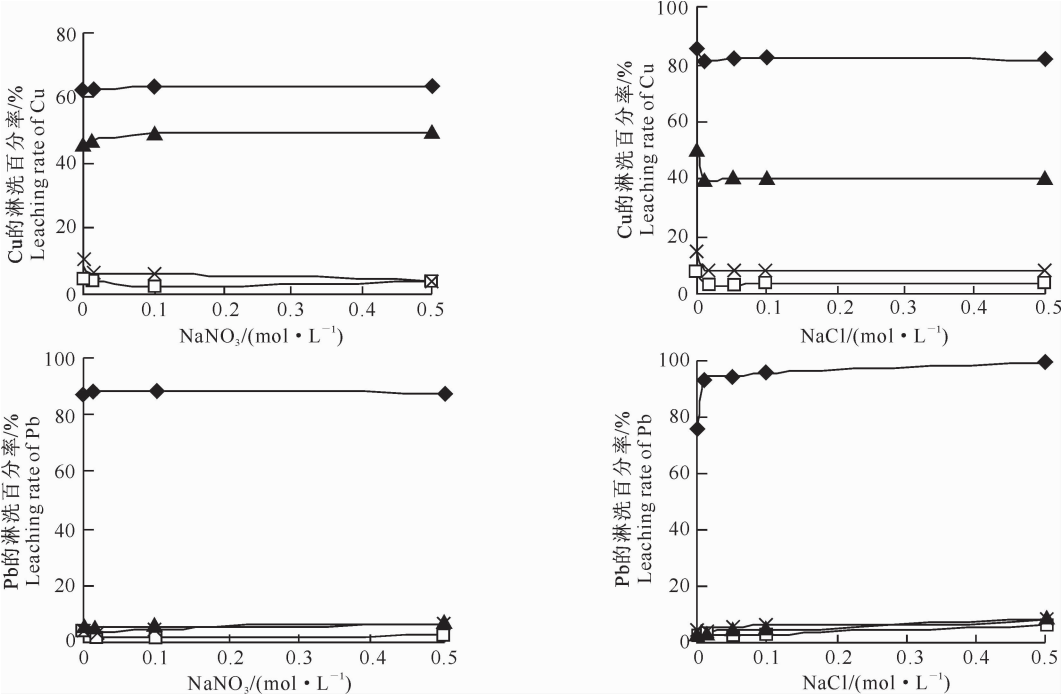


图 3 不同浓度背景电解质对淋洗剂淋洗污染楼土中 Cu、Pb 效果的影响
—◆—, EDTA; —▲—, CIT; —□—, SDS; —×—, RL2

Fig. 3 Effect of background electrolyte concentrations on Cu and Pb contaminated Lou soil

背景电解质通过影响土壤粒子表面双电层结构而影响土壤对淋洗剂的吸附能力。当背景电解质浓度较高时,土壤粒子表面扩散双电层被压缩,土壤表面动电电势降低,土壤对螯合剂阴离子和阴离子表面活性剂的吸附作用会增加,导致一部分淋洗剂会被固定在土粒表面,因此淋洗剂对重金属的淋洗百分率会有所降低。

2.4 不同水(mL)土(g)比及淋洗次数对污染楼土中 Cu、Pb 淋洗效果的影响

2.4.1 水土比 表 2 显示,当水土比从 10(mL) : 1(g)增至 30(mL) : 1(g)时,4 种淋洗剂对污染楼土中 Cu、Pb 的淋洗百分率均增加。这是因为随着

螯合剂和表面活性剂液相体积的增大,也相应地增大了螯合剂和表面活性剂胶束对重金属离子 Cu、Pb 的容纳空间,使 Cu、Pb 与淋洗剂能够得到充分接触,从而提高了其对 Cu、Pb 的淋洗百分率。相反,如果加入的土样质量过大,则易形成絮凝沉淀,这使得表面活性剂胶束很难通过土壤颗粒之间的孔隙而聚集^[30]。从以上结果看,当水土比为 30(mL) : 1(g)时,4 种淋洗剂对 Cu、Pb 的淋洗效果较好。但在实际应用中如果水土比为 30(mL) : 1(g)时,会明显增加操作容量和压力,运行成本会增加。因此,较合适的水土比应为 20(mL) : 1(g)。

表 2 不同水(mL)土(g)比对污染楼土中 Cu、Pb 淋洗百分率的影响

Table 2 Effects of water (mL) to soil (g) ratio on leaching rates of Cu and Pb in Lou soil %

水(mL)土(g)比 Water to soil ratio	Cu 的淋洗百分率 Leaching rate of Cu				Pb 的淋洗百分率 Leaching rate of Pb			
	EDTA	CIT	SDS	RL2	EDTA	CIT	SDS	RL2
10 : 1	31.08	24.67	2.90	4.62	37.45	1.54	0.71	2.01
20 : 1	48.66	44.73	7.87	13.34	40.87	2.60	1.42	3.07
30 : 1	51.16	54.52	11.96	20.82	46.42	4.25	2.83	4.61

2.4.2 淋洗次数 由表 3 可知,4 种淋洗剂淋洗污染楼土中的 Cu 时,螯合剂 EDTA 和 CIT 的第 1 次淋洗对 Cu 的淋洗百分率分别为 68.34% 和 50.83%,随后各次对 Cu 的淋洗百分率远低于第 1 次淋洗,且随淋洗次数的增加,各次淋洗百分率变化

逐渐减小,4 次累计对 Cu 的淋洗百分率达到 95% 以上;表面活性剂 SDS 和 RL2 对 Cu 的 4 次淋洗百分率均相差不多,分别在 8% 和 15% 左右,4 次累计对 Cu 的淋洗百分率分别为 30.95% 和 60.55%。

因此,从 4 次累计对 Cu 的淋洗百分率可以确

定,EDTA、CIT 和 RL2 可作为污染娄土中 Cu 的淋洗剂。

表 3 淋洗次数对污染娄土中 Cu、Pb 淋洗百分率的影响

Table 3 Effects of elution times on leaching rates of Cu and Pb in contaminated Lou soil %								
淋洗次数 Leaching times	Cu 的淋洗百分率 Leaching rate of Cu				Pb 的淋洗百分率 Leaching rate of Pb			
	EDTA	CIT	SDS	RL2	EDTA	CIT	SDS	RL2
1	68.34	50.83	8.55	14.80	85.52	2.36	1.89	3.54
2	18.73	20.45	8.25	15.85	8.97	3.07	2.13	4.25
3	4.05	12.22	7.23	14.80	2.13	3.31	2.13	4.72
4	4.06	12.83	6.92	15.10	4.25	2.83	2.13	5.43
合计 Total	95.18	96.33	30.95	60.55	99.59	11.57	8.28	17.94

表 3 还表明,4 种淋洗剂淋洗污染娄土中的 Pb 时,第 1 次淋洗时 EDTA 对 Pb 的淋洗百分率就达到了 85.52%,随后 3 次淋洗百分率较低且逐渐减少;CIT、SDS 和 RL2 对 Pb 的各次淋洗百分率均很小,累计的 Pb 淋洗百分率均小于 20%。说明 EDTA 是污染娄土中 Pb 的最有效的淋洗剂。

从以上结果可见,2 种表面活性剂对污染娄土中的铜、铅有一定的去除能力,但淋洗效果不及 2 种螯合剂,可能与所选的表面活性剂的化学结构及土壤类型有关^[14,17]。

3 结 论

1)淋洗 4 次后,4 种淋洗剂对污染娄土中 Cu 的淋洗能力为 CIT>EDTA>RL2>SDS,对 Pb 的淋洗能力为 EDTA>RL2>CIT>SDS。

2)EDTA 和 CIT 溶液淋洗污染娄土中 Cu、Pb 的最佳条件为:水土比 20(mL):1(g),淋洗剂浓度 0.01 mol/L,pH=7,无背景电解质;当 RL2 溶液浓度为 0.02 mol/L、pH=8、无背景电解质条件下,其对污染娄土中铜、铅的淋洗效果最佳。

3)多次淋洗结果表明,EDTA、CIT 和 RL2 可以有效地去除污染娄土中的 Cu,EDTA 可作为石灰性污染娄土中 Pb 的最佳淋洗剂,而 SDS 则不宜作为污染娄土中重金属污染修复的淋洗剂。

[参考文献]

[1] 傅国伟. 中国水土重金属污染的防治对策 [J]. 中国环境科学, 2012,32(2):373-376.
Fu G W. Countermeasures for water and soil heavy metal pollution in China [J]. China Environmental Science, 2012,32(2): 373-376. (in Chinese)

[2] Van Benschoten J E, Matsumoto M R, Young W H. Evaluation and analysis of soil washing for seven lead contaminated soils [J]. Journal of Environmental Engineering, 1997,123(3):217-224.

[3] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999,66(2):

151-210.

[4] 曾 敏,廖柏寒,曾清如,等. 3 种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2006,25 (4):979-982.
Zeng M, Liao B H, Zeng Q R, et al. Effects of three extractants on removal and availabilities of heavy metals in the contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25 (4):979-982. (in Chinese)

[5] Ramamurthy A S, Vo D, Li X J, et al. Surfactant-enhanced removal of Cu and Zn from a contaminated sandy soil [J]. Water Air Soil Pollut, 2008,190:197-207.

[6] Zhang W H, Lo I M C. EDTA-enhanced washing for remediation of Pb-and/or Zn-contaminated soils [J]. Journal of Environmental Engineering, 2006,132:1282-1288.

[7] 可 欣,李培军,张 昀,等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学 [J]. 应用生态学报, 2007,18(3): 601-606.
Ke X, Li P J, Zhang Y, et al. Heavy metals removal and its kinetics in contaminated soil under effects of EDTA washing [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007,18(3):601-606. (in Chinese)

[8] 李丹丹,郝秀珍,周东美,等. 淋洗法修复铬渣污染场地实验研究 [J]. 农业环境科学学报, 2011,30(12):2451-2457.
Li D D, Hao X Z, Zhou D M, et al. Remediation of chromium residue contaminated soil using a washing technology [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011,30(12):2451-2457. (in Chinese)

[9] 梁丽丽,郭书海,李 刚,等. 柠檬酸、柠檬酸钠淋洗铬污染土壤效果及弱酸可提取态铬含量的变化 [J]. 农业环境科学学报, 2011,30(5):881-885.
Liang L L, Guo S H, Li G, et al. The effects of Cr removal from contaminated soil and the content changes of acid extractable fraction by citric/sodium citrate leaching [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011,30(5):881-885. (in Chinese)

[10] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin [J]. Journal of Soil Contamination, 1999,8(2):231-254.

[11] 孟佑婷,袁兴中,曾光明,等. 生物表面活性剂修复重金属污染研究进展 [J]. 生态学杂志, 2005,24(6):677-680.
Meng Y T, Yuan X Z, Zeng G M, et al. Advances in research on remediation of heavy-metal contamination by biosurfacta-

- nts [J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24(6): 677-680. (in Chinese)
- [12] Mulligan C N. Environmental applications for biosurfactants [J]. Environ Pollut, 2005, 133(2): 183-198.
- [13] Behnaz D A, Mulligan C N. Extraction of copper from mining residues by rhamnolipids [J]. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 2004, 83: 166-172.
- [14] 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.
- [15] Neilson J W, Artiola J F, Maier R M. Characterization of lead removal from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents [J]. Environ Qual, 2003, 32(3): 899-908.
- [16] 陈洁, 杨娟娟, 周文军. 皂角苷增强洗脱复合污染土壤中多环芳烃和重金属的作用及机理 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(12): 2325-2329.
- Chen J, Yang J J, Zhou W J. Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metal from Co-contaminated soils by saponina, a plant-derived biosurfactant [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(12): 2325-2329. (in Chinese)
- [17] 时进钢, 袁兴中, 曾光明. 鼠李糖脂对沉积物中 Cd 和 Pb 的去除作用 [J]. 环境化学, 2005, 24(1): 55-58.
- Shi J G, Yuan X Z, Zeng G M. Removal of heavy metals from sediment by rhamnolipid [J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(1): 55-58. (in Chinese)
- [18] 孟昭福, 杨亚提, 龚宁, 等. CTMAB 对土壤表面的修饰机制 [J]. 土壤通报, 2008, 39(5): 1002-1006.
- Meng Z F, Yang Y T, Gong N, et al. Modification mechanism of CTMAB on surface of Lou soil [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2008, 39(5): 1002-1006. (in Chinese)
- [19] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征 [J]. 土壤学报, 2003, 40(1): 102-109.
- Yang Y T, Zhang Y P. The characteristics of Cu^{2+} and Pb^{2+} electrostatic and specific adsorptions of constant charge colloids [J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(1): 102-109. (in Chinese)
- [20] 孙西宁, 张增强, 张永涛, 等. 污泥堆肥过程中重金属的形态变化研究: Sposito 浸提法 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(6): 2339-2344.
- Sun X N, Zhang Z Q, Zhang Y T, et al. Changes of heavy forms in sludge during the composting process: Sposito method [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(6): 2339-2344. (in Chinese)
- [21] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价 [J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1551-1556.
- Lei M, Liao B H, Qin P F. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation [J]. Journal of Ecology and Environment, 2007, 16(5): 1551-1556. (in Chinese)
- [22] 刘霞, 邓红侠, 张萌, 等. 不同解吸剂对污染土壤中铜铅的解吸动力学研究 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2011, 39(12): 159-165.
- Liu X, Deng H X, Zhang M, et al. Kinetics of copper and lead desorption from Lou soil as affected by different desorption agents [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2011, 39(12): 159-165. (in Chinese)
- [23] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 85(1/2): 111-125.
- [24] 李玉红, 宗良纲, 黄耀, 等. 不同有机酸对水稻吸收铅的影响 [J]. 南京农业大学学报, 2002, 25(3): 45-48.
- Li Y H, Zong L G, Huang Y, et al. Effect of different organic acids on lead uptake by rice [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2002, 25(3): 45-48. (in Chinese)
- [25] Ochoaloz F J, Artiola J F, Maier R M. Stability constants for the complexation of various metals with a rhamnolipid biosurfactant [J]. Environ Qual, 2001, 30(2): 479-485.
- [26] Chang S, Wang K, Kuo C, et al. Remediation of metal contaminated soil by an integrated soil washing electrolysis process [J]. Soil and Sediment Contamination, 2005, 14(6): 559-569.
- [27] Doong R A, Wu Y W, Lei W G. Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils [J]. Wat Sci Technol, 1998, 37(8): 65-71.
- [28] Miller R M. Biosurfactant facilitated remediation of metal contaminated soils [J]. Environ Health Persp, 1995, 103(1): 59-62.
- [29] Wasay S A, Barrington S F, Tokunaga S. Organic acids to remediate a clay loam polluted by heavy metals [J]. Canadian Agricultural Engineering, 1998, 40: 9-15.
- [30] 赵保卫, 吴咏琪, 马婵媛, 等. 表面活性剂对污染土壤中重金属 Cu 的洗脱试验研究 [J]. 环境科学, 2009, 30(10): 3067-3071.
- Zhao B W, Wu Y Q, Ma C Y, et al. Washing copper-contaminated soil using surfactant solutions [J]. Environmental Science, 2009, 30(10): 3067-3071. (in Chinese)