



生物可降解螯合剂 PAA/DTPMP 对 Cd、Pb、Zn 复合污染土壤的淋洗修复对比

李雪, 王旭东[✉], 张碧荷, 郑锦莎

西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省膜分离重点实验室, 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055

摘 要 针对传统淋洗剂易产生二次污染的问题, 选取具备高效、可生物降解、低成本的 2 种新型环保试剂聚丙烯酸 (PAA)、二乙烯三胺五甲叉磷酸 (DTPMP), 系统考察了 2 种淋洗剂去除土壤中重金属的能力; 探究了淋洗前后土壤形态差异; 采用结合强度系数 (I_R) 和迁移指数 (M_F) 计算土壤重金属稳定性和迁移性; 并利用潜在生态风险指数对淋洗前后土壤进行了评估。结果表明: 在一定程度内, 淋洗去除效率随体积分数和接触时间的升高而增长。且酸性条件更有利于 Cd、Pb、Zn 的去除。综合经济和技术双重因素, 选择淋洗最佳固液比为 1:10。相较于 PAA 淋洗剂, DTPMP 显示出更优的处理效果, 其在最佳条件下对 Cd、Pb、Zn 的去除率最高可达 84.7%、75.8%、71.1%。此外, PAA 和 DTPMP 淋洗剂减轻了淋洗对土壤化学性质的副作用, 且有效降低了土壤重金属迁移率和生物利用度, 大大提高了重金属元素稳定性, 显著降低了土壤重金属污染潜在风险。

关键词 土壤淋洗; 重金属; 生物可降解螯合剂; 土壤形态

重金属污染已成为中国新的重大环境问题^[1-2], 这些典型重金属的污染程度依次为 Cd>Pb>Cu/Zn/Hg>As/Cr>Ni, 其中重金属污染最严重的是 Cd, 其次是 Pb、Zn 和 Cu 等污染。中国土壤重金属质量分数累积均远超其区域背景值, Cd、Pb、Zn 的累积量分别超出土壤背景值 2.88、1.30、1.21 倍^[3], 其中超过 85% 的省份 Cd 污染风险达到中度污染水平。此外, 重金属具有高毒性、持久性和生物蓄积性, 这些重金属离子可通过植物的吸收累积作用进入食物链^[4], 对农业生态系统和人类健康产生不利影响。因此, 重金属污染问题亟待解决。

土壤化学淋洗因其高效、省时的显著优势被广泛应用, 是从污染土壤中去除重金属的重要手段之一, 其成本较低且处理效果稳定^[5]。土壤淋洗修复主要是依靠淋洗溶液改变土壤酸度、溶液离子强度、氧化还原电位或通过络合作用将土壤中的重金属置换出来, 淋洗效率很大程度上取决于淋洗剂。传统的淋洗剂如无机酸、外源低分子有机酸、表面活性剂等重金属淋洗剂因其易破坏土壤结构、成本高、重金属去除率低等因素在土壤淋洗修复过程中受到限制^[6-7]。螯合剂可通过螯合作用从土壤颗粒表面解吸重金属离子而受到广泛关注, 已证明基于螯合剂淋洗后的土壤可作为植物基质^[8]。乙二胺四乙酸 (EDTA) 是最常用最有效的去除重金属离子的螯合剂之一^[9-10], 但其与 Fe、Mn 等结合成的化合物生物降解性差, 具有潜在的浸出风险和高毒性^[11]。因此选择洗脱高效、环境友好、具有良好应用前景的淋洗剂显得尤为重要。

与传统螯合剂相比, 一些可生物降解的螯合性有机酸具有出色的生物降解特性和短半衰期 (d) ^[12-13]。聚丙烯酸 (PAA)、二乙烯三胺五甲叉磷酸 (DTPMP) 均属于低成本、无毒、可生物降解的螯合有机酸, PAA 是具有羧基官能团的聚合物, 其羧基官能团可与金属离子形成稳定化合物, 也被应用于废水中重金属的去除^[14]。此外, PAA 可降解为无毒、易溶解的副产物, 其分解产生乙酸和 H₂O₂, 随后继续分解为水、氧气、二氧化碳^[15]。DTPMP 含有多个磷酸盐基团, 螯合能力和化学稳定性强^[16], 其特有的 C-PO(OH)₂ 基团具

收稿日期: 2023-12-25 录用日期: 2024-02-08

基金项目: 陕西省重点科技创新团队计划资助项目 (2024RS-CXTD-51); 陕西省教育厅服务地方专项资助项目 (22JC041)

第一作者: 李雪 (1999—), 女, 硕士研究生, 研究方向为土壤重金属修复, 2318788035@qq.com ✉通信作者: 王旭东 (1979—), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境污染治理与修复, xudongw7904@126.com

有强大的重金属去除潜力，目前作为新型除垢剂和缓蚀剂应用于废水处理等相关领域。相较于传统淋洗剂，氨基膦酸盐可被蓝藻和真菌等有效降解，且核磁共振（NMR）波谱技术等新型技术使氨基膦酸盐的生物降解研究取得了重大进展^[17-18]。PAA 和 DTPMP 具有低潜在毒性，有利于植物修复，对植物的生长胁迫较小，被认为是当前最具发展前景的土壤淋洗剂，但关于它们在土壤修复中的应用研究仍有待进一步深入。对于土壤修复效果好坏，主要通过土壤重金属去除率高低和潜在生态风险降低程度来判断^[19]，土壤重金属环境风险一般通过淋洗处理前后土壤的生物有效性和相对移动性以及土壤重金属生物活性来评价。本研究选用 PAA、DTPMP 作为土壤淋洗剂，系统考察其对受污染土壤中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 等代表性重金属离子的淋洗效果，从而为土壤重金属污染化学修复提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料

供试土壤采自西安某未被污染农业用地（0~20 cm），土壤类型为棕壤，风干，过 2 mm 筛备用。向土壤中加入一定量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnCl_2 充分混合均匀，添加超纯水保持土壤含水量在 60%，连续搅拌一周，于通风处自然老化 45 d，期间及时补充水分。供试土壤理化性质指标见表 1。

1.2 实验方法

准确称取 2 g 土壤按 1:10 固液比加 20 mL 溶液混合于 50 mL 塑料离心管中，用 HNO_3 、NaOH 调节淋洗液 pH，在 210 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡，悬浊液以 3 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min，过 0.45 μm 滤膜，用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-5000）分别测定淋洗液中 Cd、Pb、Zn 的质量分数。

淋洗剂体积分数影响试验：设置 PAA、DTPMP 淋洗体积分数为 1%、2%、3%、5%、8%，用 HNO_3 和 NaOH 调节 pH 为 4；按照 1:10 固液比加入 2 g 土壤，振荡 120 min，离心取上清液测定重金属质量分数并计算去除率。

pH 影响试验：分别取 5% 的 PAA、DTPMP，设置 pH 为 3、4、5、7、9，按照 1:10 固液比加入 2 g 土壤；振荡 120 min，离心取上清液测定重金属质量分数并计算去除率。

反应时间影响试验：分别取 5% 的 PAA、DTPMP，用 HNO_3 和 NaOH 调节 pH 为 4，按照 1:10 固液比加入 2 g 土壤，振荡 8、15、30、60、120、180、240 min，离心取上清液测定重金属质量分数并计算去除率。

固液比影响试验：分别取 5% 的 PAA、DTPMP，用 HNO_3 和 NaOH 调节 pH 为 4，按照 1:5、1:10、1:15、1:20、1:25 固液比加入 2 g 土壤，振荡 120 min，离心取上清液测定重金属质量分数并计算去除率。

1.3 分析方法

土壤稳定能力用 I_R 评估^[20]，用公式 (1) 反映土壤中不同重金属的相对结合强度。其中 i 为 BCR 连续提取的步骤数（1~4）， $k=4$ ， F_i 为第 i 种形态重金属元素分布百分比。

$$I_R = \left(\sum_{i=1}^k i^2 \times F_i \right) / k^2 \quad (1)$$

重金属在土壤中的生物有效性和相对移动性用迁移指数 M_F ^[21] 描述。如公式 (2) 所示。其中 $F_1 \sim F_4$ 分别为酸可溶态、可还原态、可氧化态、残渣态组分的相对质量分数， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$M_F = \frac{F_1}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4} \quad (2)$$

采用 Hakanson 潜在生态风险指数法^[22] 描述综合污染风险程度已广泛应用于环境风险评价中。土壤潜在风险值采用公式 (3) 计算^[23-24]：其中 T_i 为毒性反应因子， C_i 为土壤中某重金属元素总质量分数， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； A 为改进的 BCR 顺序提取程序中 F_1 和 F_2 分数的总和百分比； $B=1-A$ ； δ 为 A 的毒性指数； C_i^* 代表土壤中的阈值极限（ $\text{Cd}=0.45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Pb}=80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Zn}=250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）^[25]。当 E_r 值分别为 40、40~80、80~160、

160~320 和 >320 时, 这些金属可分为低潜在风险、中等潜在风险、较高潜在风险、高风险和极高风险。

$$Er^i = T_r^i \times C_D^i \times \frac{A\delta + B}{C_r^i} \quad (3)$$

土壤重金属全量采用 HF-HNO₃-HClO₄ 三酸消解法测定, 土壤重金属形态提取分析采用改进的 BCR 逐级提取法测定^[26], 土壤 pH 用电极电位法测定; 有机质用重铬酸钾-硫酸外加热法 (NY/T 121.6—2006) 测定; 土壤重金属全量采用 HF-HNO₃-HClO₄ 三酸消解法测定; 土壤全氮采用凯氏法 (HJ 717—2014) 测定; 全磷采用碱熔-铝锑抗比色法 (LY/T 1232—2015-3) 测定; 全钾采用氢氧化钠熔解-火焰光度法 (NY/T 87—1988) 测定; 有效磷、速效钾采用联合浸提-比色法 (NY-T1848—2010) 测定。实验数据使用 Design-Expert 13、Origin 2022、SPSS 27 进行处理和分析。

2 结果与讨论

2.1 淋洗条件的筛选与优化

1) PAA/DTPMP 体积分数的影响。淋洗剂体积分数是土壤淋洗的重要工艺参数, 它本质上与促进金属-螯合剂络合反应的进行以及共存土壤元素的竞争效应有关^[27]。PAA 和 DTPMP 这 2 种淋洗剂体积分数对 Cd、Pb、Zn 等 3 种重金属的去除率影响情况如图 1 所示。

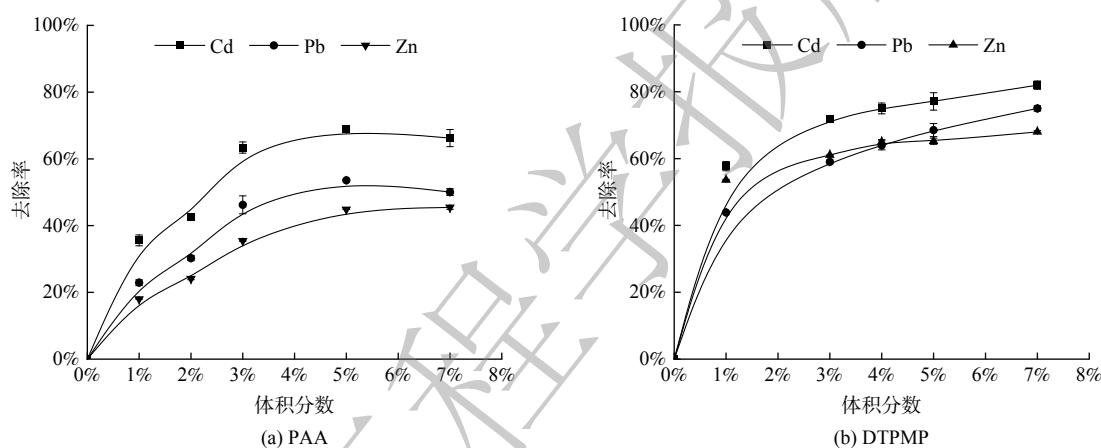


图1 体积分数对污染土壤中 Cd、Pb、Zn 的去除效果

Fig. 1 Effects of concentration on removal of Cd, Pb and Zn from contaminated soil

从图 1 可以发现, 淋洗对重金属的去除率随淋洗剂体积分数的增大呈上升趋势, 这是由于螯合剂通过解离作用产生的重金属结合位点随螯合剂体积分数的增大逐渐增加, 大量游离的重金属离子与螯合剂解离形成的基团和配体结合, 使重金属离子的去除率随体积分数增加而逐渐增大^[28]。在较高体积分数下, 土壤中重金属去除效率下降, 这是因为当体积分数上升到一定值时, 土壤表面的活性位点全部被占据^[29], 因此我们观察到 Cd、Pb 和 Zn 的去除率趋于稳定。而过量的 PAA (>5%) 导致 3 种重金属离子去除率降低, 这是由于共聚物用量过高时, PAA 分子中的官能团会因为极性效应而凝结, 从而降低 PAA 与金属离子结合的能力^[30]。

DTPMP 淋洗效率高于 PAA, DTPMP 在体积分数为 7% 时对 Cd、Pb、Zn 的去除率分别达到 81.9%、75%、67%。在分子表面, 静电势越负, 相应的原子就越有可能捐献电子产生亲电反应, 已有研究^[31]表明 DTPMP 的 ESP 最小点位于磷酸基团的 O 原子周围, 氧原子提供孤对电子与铅螯合形成配位共价键。此外分子原子理论证明 DTPMP 与金属离子形成强配位键^[32], 这表明 DTPMP 的五个有机磷基团 (-PO₃H-) 可能与 Cd²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺络合形成复合物提高重金属去除率, 其主要过程为 P-O⁻¹ 优先与金属离子发生键合反应, 随后金属离子与 P=O 通过共享电子形成稳定螯合物^[33], 因此, DTPMP 主要依靠螯合作用去除重金属离子, 有机磷酸盐金属配合物的稳定性通常随着有机磷酸基团数量的增加而增加^[34]。DTPMP 淋洗剂在高体积分数时提供更多的重金属结合位点, 磷酸基团更易与金属离子形成配位键, 其 Cd、Pb、Zn 的去除率增加; 但高体积分数下土壤中共存的伴随阳离子 Ca²⁺、Mg²⁺等与淋洗剂发生螯合反应, 抢占金属结合位点^[35], 导

致 7% 时淋洗去除率涨幅降低。

在体积分数为 5% 时, PAA 对 Cd、Pb、Zn 的去除率最高, 分别为 68.8%、53.6%、44.9%; 不同于 DTPMP 在吸附重金属过程中的化学吸附^[36], PAA 淋洗体系中静电作用占主要地位。PAA 是一种典型的均聚物和聚电解质, 其羧基官能团 (-COOH) 在水溶液中可以电离羧基聚离子和许多氢离子, PAA 链的羧基可以与多价阳离子 (例如, Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{3+}) 在溶液中通过静电作用和氢键产生离子交联, 促进金属离子的解吸^[37]。此外, 由于多个结合位点, PAA 链可以形成螯合物, 在螯合过程中, 羧基和金属阳离子通过配位键形成络合物。PAA 淋洗重金属的过程中, 羧基多离子链上的负电荷与金属阳离子 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的非键相互作用发挥主要作用。DTPMP 的配位共价键结合能高于 PAA 链非键相互作用, 因此其对重金属的淋洗效果更好。

2) pH 的影响。土壤 pH 值可直接影响土壤中各类反应, 例如淋洗剂溶解度、重金属的吸附-解吸平衡、以及金属配位反应等^[38-39], 进而对土壤洗脱率造成重要影响。高静等认为在 $\text{pH} < 3$ 时, 聚合物羧基几乎所有位点都被质子化 (-COOH), 金属-聚合物络合物很难形成^[40], 当 $\text{pH} > 9$ 时, 某些重金属开始形成沉淀, 不易洗脱。因此, 本研究讨论了 PAA 和 DTPMP 在 pH 值为 3~9 时重金属的去除效果, 结果见图 2。

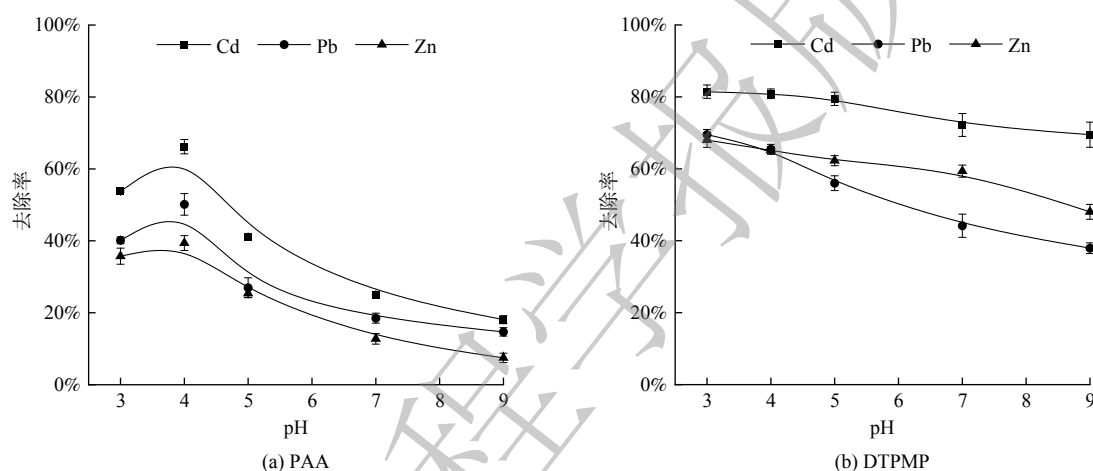


图 2 pH 对污染土壤中 Cd、Pb、Zn 的去除效果

Fig. 2 Effects of pH on the removal of Cd, Pb and Zn from contaminated soil

从图 2 可以看出, 当 pH 由 3 增加到 9 时, DTPMP 的重金属浸出率降低, 对 Cd、Pb、Zn 去除率最高分别为 81.4%、69.5%、68%。这是由于低 pH 值下 H^+ 浓度高, 金属离子交换性强, 随 pH 升高土壤表面电荷的改变导致去除率随着 pH 值的增加而降低。PAA 在 $\text{pH}=4$ 时对 Cd、Pb、Zn 的去除效果最佳, 峰值达到 66.2%、50.1%、39.4%。在较高 pH 值下, PAA 链会发生构象变化, 由于离子排斥而形成膨胀结构, -COO-增多引起 PAA 表面的电负性增强, 促进了金属阳离子与 PAA 的结合。此外, 在低 pH 值下, H^+ 包围 PAA 表面, 在 PAA 表面产生更多正电荷^[41], 在 $\text{pH}=3$ 时引起 PAA 和 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 之间的排斥, 增加了重金属离子交换量致使吸附作用减弱。本研究发现在弱酸环境下 ($\text{pH}=4$) PAA 的分散作用对重金属 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除效率强, 而 DTPMP 在 pH 值为 3~5 范围内均可保持良好的去除效果, 碱性环境下 ($\text{pH}=9$), 两种淋洗剂对重金属的去除率均显著降低。

3) 接触时间的影响。土壤中重金属元素的浸出受接触时间的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在 0~15 min, PAA 和 DTPMP 对 3 种重金属的去除率迅速增加, 随着接触时间延长到 240 min, 去除率增加减缓且趋于稳定。在快速去除阶段, 重金属中水溶态、离子交换态等弱结合态极易与淋洗剂通过螯合作用生成可溶性螯合物被洗脱, 随着淋洗时间的延长, 与土壤结合较紧密的重金属开始缓慢释放, 淋洗效率逐渐上升至平衡^[42]。在淋洗的前 60 min, 不稳定的金属物种迅速与 PAA、DTPMP 络合并形成配合物迅速释放, 去除率急剧提升, 随着时间的延长, PAA、DTPMP 与较稳定重金属发生络合使去除率缓慢提升: 在 60~240 min, PAA 对 Cd、Pb、Zn 的去除率上升到 70.8%、54.6%、47%, DTPMP 对 Cd、Pb、Zn 的去除

率上升到 84.9%、77.7%、69.3%。提取的重金属在淋洗时间较长时会重新沉淀或吸附到土壤矿物质中^[43], 考虑实地修复成本选择 60~180 min 为淋洗剂的最佳淋洗时间。

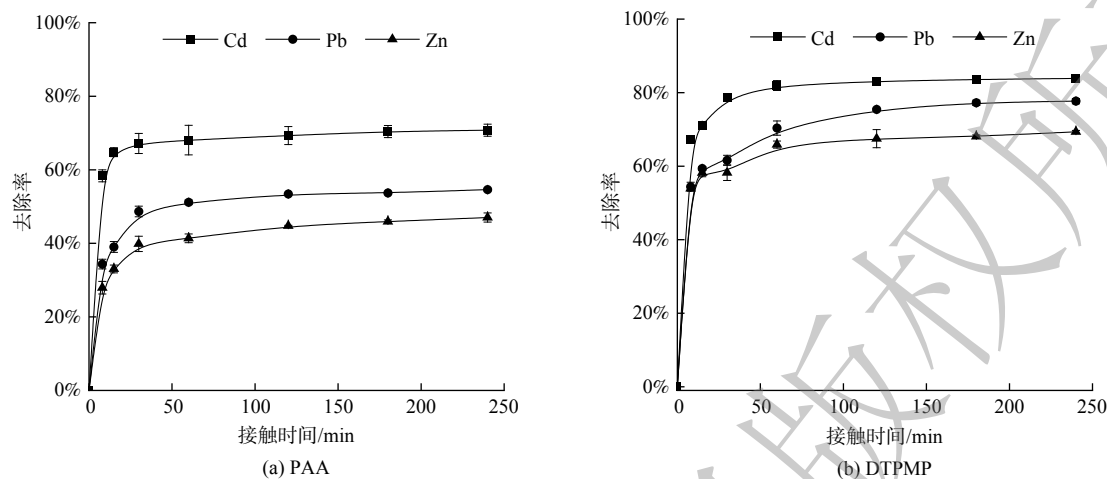


图3 接触时间对污染土壤中 Cd、Pb、Zn 的去除效果

Fig. 3 Effects of reaction time on the removal of Cd, Pb and Zn from contaminated soil

4) 固液比的影响。固液比是决定土壤淋洗修复效率的重要参数, 它不仅与金属提取效率有关, 而且是决定修复成本的重要因素^[44]。结果如图 4 所示。当固液比由 1:5 降低为 1:25 时, PAA、DTPMP 对 Cd、Pb、Zn 的去除率显著升高, DTPMP 对 Cd、Pb、Zn 的去除率可达到 90.7%、77.3%、86.3%。固液比的比例越小, 土壤颗粒与淋洗剂接触比例变大, 使淋洗剂能够更加深入至土壤孔隙中与重金属 Cd、Pb、Zn 作用。当固液比从 1:10 增加到 1:25, 去除效率提高少于 15%, 此外, 较低固液比会产生更多含重金属的淋洗废液, 导致后续对土壤淋洗废液的处理费用增加。因此, 综合经济和技术双重因素, 本研究土壤淋洗的最佳固液比为 1:10。

5) 土壤淋洗条件优化及模型验证。本研究采用 RSM 法对洗涤因子进行优化, 设置 PAA、DTPMP 体积分数、pH 值和接触时间为有效变量, Cd、Pb、Zn 的去除效率为响应值, 由二阶拟合模型建立回归方程, 通过比较重金属 Cd、Pb、Zn 去除率的预测值与实际值验证模型可靠性, 得出了最佳优化条件。经模型优化预测, 确定 PAA 淋洗体系中重金属 Cd、Pb、Zn 去除率最佳条件为: 体积分数=5%, pH=3.79, 接触时间=124 min; DTPMP 淋洗系统对重金属 Cd、Pb、Zn 去除率最佳条件为: 体积分数=7%, pH=3, 接触时

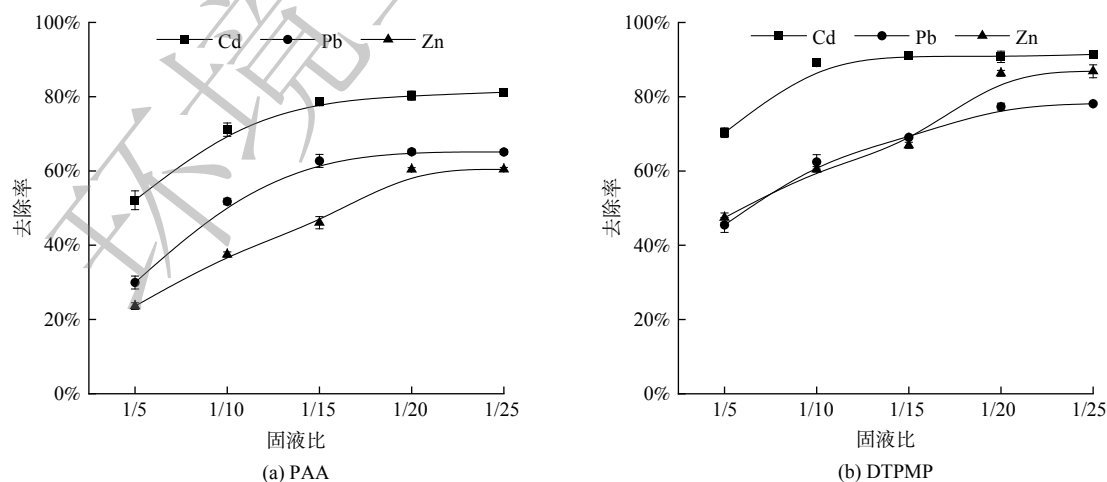


图4 固液比对污染土壤中 Cd、Pb、Zn 的去除效果

Fig. 4 Effects of solid-liquid ratio on the removal of Cd, Pb and Zn from contaminated soil

间=120 min。为了进一步验证 RSM 模型预测的可靠性，在最佳淋洗条件下开展淋洗试验来验证模型预测值是否偏离其实测值，结果见表 2。表中数据显示实测值与模型预测接近，相对误差为 0.66%~2.81%，表明响应曲面法优化淋洗条件是可行的。

2.2 淋洗前后土壤特性、土壤重金属的形态分布及稳定性分析

1) 淋洗前后土壤特性。淋洗前后土壤性质的变化可以直观反映淋洗剂的有效性^[45]。由表 3 可知，经 2 种试剂淋洗后，pH 降低了 1.01~1.21 个单位，这可能是淋洗剂本身呈酸性，PAA 的羧酸基团和 DTPMP 的有机膦酸基团在淋洗后残留在土壤中，且试剂中的羧基和羟基溶解在水中时会产生氢离子，经土壤的缓冲作用导致 pH 为弱酸性^[46]。土壤全氮、全钾无显著变化 ($P>0.05$)。土壤有机质质量分数显著升高至原始土壤的 3 倍 ($P<0.05$)，有机试剂已被证明可增加土壤有机质质量分数^[47]。经 DTPMP 处理后土壤全磷和速效磷水平显著升高，其原因一方面是 DTPMP 和自身携带的众多膦酸基团残留在土壤中，另一方面是 DTPMP 淋洗活化了土壤中原有的磷^[48]，使速效磷质量分数提升大于全磷。综上，PAA 和 DTPMP 淋洗后土壤养分质量分数损失小，可作为理想的淋洗剂。且相较于 PAA，DTPMP 更适宜处理磷素污染土壤。

表 2 最佳淋洗条件下的测定结果
Table 2 Measurement results under optimal elution conditions

重金属	PAA淋洗处理			DTPMP淋洗处理		
	预测值/	实测值/	相对误差/	预测值/	实测值/	相对误差/
	%	%	%	%	%	%
Cd	67.4	68.7	2	86.9	84.7	2.54
Pb	50.7	52.1	2.8	74	75.8	2.36
Zn	46.7	45.6	1.3	71.6	71.1	0.66

表 3 淋洗前后土壤理化性质变化
Table 3 Changes in soil physical and chemical properties before and after washing

样本	pH	有机质/(g·kg ⁻¹)	全氮/(g·kg ⁻¹)	全磷/(g·kg ⁻¹)	全钾/(g·kg ⁻¹)	速效磷/(g·kg ⁻¹)	速效钾/(g·kg ⁻¹)
原始土壤	7.57	11.93±0.43c	0.86±0.06a	0.77±0.04b	17.06±0.20a	29.12±0.32b	227.83±0.52a
PAA淋洗后土壤	6.36	30.31±0.11b	0.75±0.02c	0.71±0.02b	17.17±0.13a	29.63±0.35b	227.47±0.71a
DTPMP淋洗后土壤	6.56	33.99±0.09a	0.81±0.03ab	2.9±0.03a	16.96±0.11a	251.58±0.47a	225.67±0.81a

注：同列不同小写字母表示处理间平均数差异显著 ($P<0.05$)。

2) 重金属形态分布。本研究采用改进的 BCR 提取方法^[49]测定淋洗前后土壤中 Pb、Cd、Zn 的形态 (图 5)，此方法广泛应用于揭示土壤和沉积物中潜在有毒元素的形态和流动性^[50]。淋洗前土壤 (CK) Cd、Pb、Zn 主要以酸可溶态 (F_1) 和可还原态 (F_2) 存在，Cd、Pb、Zn (F_1+F_2) 分别占比 96.2%、95.9% 和 95.8%，可氧化态 (F_3) 和残渣态 (F_4) 占比较小。

在这 4 种组分中， F_1 是最不稳定、流动性和毒性最强且最容易被植物吸收危害生物体和植物的^[51]，易在土壤 中发生迁移转化，对环境 影响最大。PAA 淋洗后的土壤样品中 Cd、Pb、Zn 的 F_1 去除率超过 55%，使

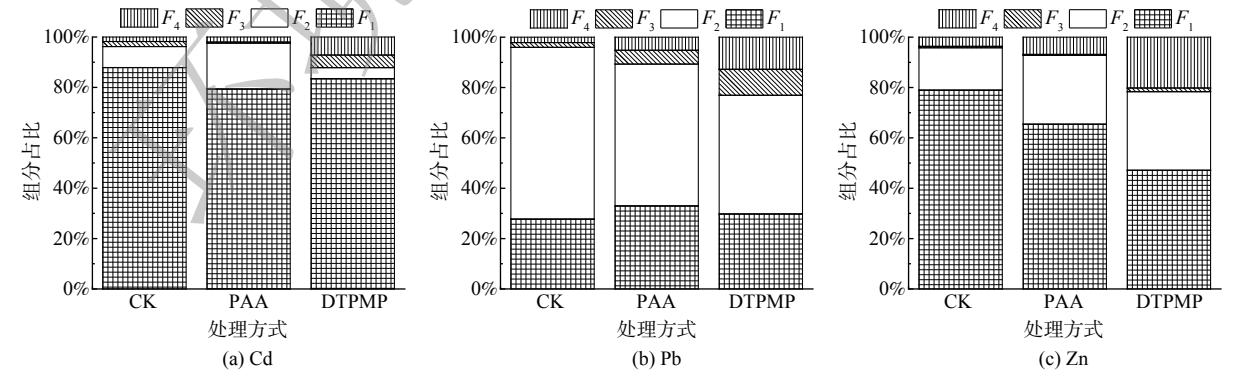


图 5 淋洗前后污染土壤中重金属的形态分布

Fig. 5 Morphological distribution of heavy metals in contaminated soil before and after washing

3种重金属 F_2 下降16%~69.9%，且PAA可大幅降低土壤样品中Cd、Zn的 F_3 质量分数，其中Cd的 F_3 的去除率超过90%。相较于PAA淋洗，DTPMP淋洗后土壤样品中Cd、Pb、Zn的 F_1 的去除率均大幅提升，依次为90.8%、82.2%、90%，且对土壤样品中Cd、Pb、Zn的 F_2 去除率远远高于前者，值得注意的是其几乎可完全去除土样中Cd的 F_2 质量分数。与CK相比，PAA和DTPMP淋洗后 F_3 和 F_4 组分占比增加，增幅为0.9%~16.5%。总体上看，DTPMP淋洗对土样中3种重金属的去除更佳。

2) 土壤重金属稳定性和生物可利用性。2种淋洗剂处理后各组分金属质量分数的变化除了表明土壤淋洗的影响，还反映了土壤环境风险。 F_1 和 F_2 作为土壤中较活跃的组分，其总和(F_2+F_1)的比例可用于测量土壤中重金属的生物利用度和毒性^[52]。经PAA和DTPMP淋洗后重金属稳定性(I_R)和生物可利用性(M_F)变化情况见图6。

由图6可知，原始土壤中Cd、Pb、Zn的 I_R 值为0.10、0.22、0.13。经PAA和DTPMP淋洗后 I_R 值均存在不同程度升高，表明淋洗后的金属残留部分与土壤结合度较强，从而说明土壤潜在迁移率降低，风险降低。原始土壤中Cd、Pb、Zn的 M_F 依次为0.88、0.28、0.79。经PAA、DTPMP淋洗后Cd、Zn的 M_F 均有不同程度降低，而Pb略有升高，可能是经淋洗后形成的金属螯合物会被土壤重新吸收进而使迁移率增加。通常，较高的 I_R 值和较低的 M_F 值表明重金属与土壤的结合强度更强^[47]，土壤毒性和生物有效性更低，土壤中剩余的重金属更稳定。根据BCR顺序提取、 I_R 和 M_F 值变化可知，PAA和DTPMP淋洗后土壤中Cd、Pb和Zn的利用风险大大降低。

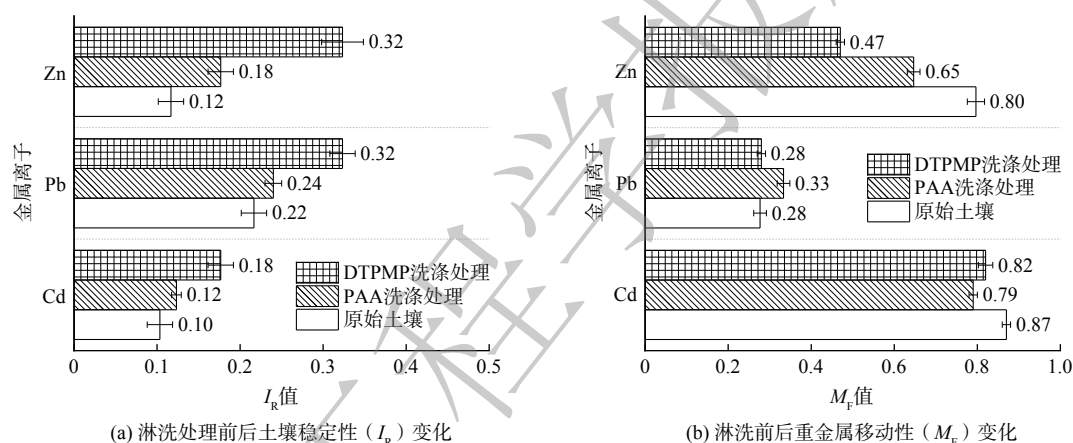


图6 淋洗处理前后重金属稳定性(I_R)和移动性(M_F)变化

Fig. 6 Changes in heavy metal stability (I_R) and mobility factor coefficient (M_F) before and after washing treatments

2.3 土壤潜在风险评估

潜在风险指数基于元素丰度规律和污染物协同效应，将污染物质量分数与生物毒性和生态危害有机结合，全面反映重金属对生态环境的影响潜力^[24]。PAA和DTPMP淋洗前后土壤潜在风险见表4。由表4可知，原始土壤Cd的 E_r^i 为2250.2，为极高风险；Pb的 E_r^i 为114.7，为较高风险；Zn的 E_r^i 为7.7，为低风险。经淋洗后Cd的潜在风险成倍降低，其中DTPMP淋洗降低了3.2倍。PAA淋洗使Pb由较高潜在风险降低为中等潜在风险，而DTPMP淋洗将Pb等级风险降为低风险。由于淋洗去除了大量最易提取的酸可溶态和可还原态重金属，降低了生物可利用部分，进而使环境风险降低。

表4 原始土壤、PAA和DTPMP淋洗土壤中金属的 E_r^i 值
Table 4 E_r^i values of metals in raw soil, PAA and DTPMP washed soil

样本	E_r^i		
	Cd	Pb	Zn
原始土壤	2250.2	114.7	7.7
PAA淋洗后土壤	707.6	52	4.3
DTPMP淋洗后土壤	502.4	33.51	2.5

3 结论

1) 2 种新型环境友好型淋洗剂 PAA、DTPMP 对污染土壤的淋洗效果为 DTPMP>PAA, 相比 PAA, DTPMP 在相同投加量下对重金属的淋洗效果更好, 考虑淋洗剂成本及避免造成更严重的土壤二次污染, 可考虑 DTPMP 作为常规淋洗剂(如 EDTA)的替代物。

2) 基于单因素的淋洗结果采用 RSM 优化验证表明实测值与模型预测接近, 相对误差为 0.66%~2.81%, PAA 在最佳淋洗条件下对 Cd、Pb、Zn 去除率分别可达 67.4%、50.7%、46.7%。DTPMP 在最佳淋洗条件下对 Cd、Pb、Zn 的去除率分别可达 84.7%、75.8%、71.1%。

3) 两种淋洗剂对土壤化学性质造成的副作用较小, 土壤有机质质量分数显著上升且经 DTPMP 淋洗后土壤全磷和速效磷显著升高。

4) 经 PAA 和 DTPMP 淋洗后 F_1 和 F_2 质量分数均大幅降低, PAA 对 3 种重金属的 F_1 提取率均超过 55%, 且其对可氧化态 (F_3) Cd、Zn 有较好的提取效果; DTPMP 对 3 种重金属的 F_1 提取率均超过 82%, 其甚至可完全提取土样中 Cd 的 F_2 质量分数。表明淋洗后污染土壤重金属稳定性增强。

5) PAA 和 DTPMP 淋洗能提高污染土壤内 Cd、Pb、Zn 结合强度系数 (I_R), 降低迁移指数 (M_F), 提高了土壤重金属稳定性, 有效降低金属迁移率, 且成倍降低了土壤潜在风险值, 使土壤环境风险大幅减弱。

参考文献

- [1] YAN K, WANG H, LAN Z, et al. Heavy metal pollution in the soil of contaminated sites in China: Research status and pollution assessment over the past two decades[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 373: 133780.
- [2] WU Y, LI X, YU L, et al. Review of soil heavy metal pollution in China: Spatial distribution, primary sources, and remediation alternatives[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 181: 106261.
- [3] 石航源, 王鹏, 郑家桐, 等. 中国省域土壤重金属空间分布特征及分区管控对策[J]. *环境科学*, 2023, 44(8): 4706-4716.
- [4] SARWAR N, IMRAN M, SHAHEEN M R, et al. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives[J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 710-721.
- [5] LI Y, LIAO X, LI W. Combined sieving and washing of multi-metal-contaminated soils using remediation equipment: A pilot-scale demonstration[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 212: 81-89.
- [6] 徐雷, 代惠萍, 魏树和. 淋洗剂在重金属污染土壤修复中的研究进展[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(11): 5237-5244.
- [7] GUSIATIN Z M, KULIKOWSKA D, KLIK B. New-generation washing agents in remediation of metal-polluted soils and methods for washing effluent treatment: A review[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(17): 6220.
- [8] JELUSIC M, LESTAN D. Remediation and reclamation of soils heavily contaminated with toxic metals as a substrate for greening with ornamental plants and grasses[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 1001-1007.
- [9] GOLMAEI M, KINNARINEN T, JERNSTRÖM E, et al. Extraction of hazardous metals from green liquor dregs by ethylenediaminetetraacetic acid[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 219-227.
- [10] 高一丹, 袁旭音, 汪宜敏, 等. 不同螯合剂对两类 Cd 和 Ni 污染土壤的淋洗修复对比[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(1): 250-257.
- [11] HUANG G, YOU J, ZHOU X, et al. Effects of low molecular weight organic acids on Cu accumulation by castor bean and soil enzyme activities[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 203: 110983.
- [12] LIU Q, DENG Y, TANG J, et al. Potassium lignosulfonate as a washing agent for remediating lead and copper co-contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 836-842.
- [13] ROTT E, STEINMETZ H, METZGER J W. Organophosphonates: A review on environmental relevance, biodegradability and removal in wastewater treatment plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 1176-1191.
- [14] MENG Q, PENG B, SHEN C. Synthesis of F127/PAA hydrogels for removal of heavy metal ions from organic wastewater[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 167: 176-182. YANG S R, HE C S, XIE Z H, et al. Efficient activation of PAA by FeS for fast removal of pharmaceuticals: The dual role of sulfur species in regulating the reactive oxidized species[J]. *Water Research*, 2022, 217: 118402.
- [15] SHARMA N, BHARDWAJ N K, SINGH R B P. Environmental issues of pulp bleaching and prospects of peracetic acid pulp bleaching: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120338.
- [16] HAN Y, ZHANG C, ZHU L, et al. Effect of alternating electromagnetic field and ultrasonic on CaCO_3 scale inhibitive performance of EDTMPS[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 99: 104-112.
- [17] STUDNIK H, LIEBSCH S, FORLANI G, et al. Amino polyphosphonates-chemical features and practical uses, environmental durability and biodegradation[J]. *New Biotechnology*, 2015, 32(1): 1-6.
- [18] RIEDEL R, KRAHL K, BUDER K, et al. Novel standard biodegradation test for synthetic phosphonates[J]. *Journal of microbiological methods*, 2023, 212: 106793.

- [19] WANG G, PAN X, ZHANG S, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil by biodegradable chelator-induced washing: Efficiencies and mechanisms[J]. *Environmental Research*, 2020, 186: 109554.
- [20] TANG J, HE J, LIU T, et al. Removal of heavy metals with sequential sludge washing techniques using saponin: optimization conditions, kinetics, removal effectiveness, binding intensity, mobility and mechanism[J]. *RSC advances*, 2017, 7(53): 33385-33401.
- [21] LI Q, WANG Y, LI Y, et al. Speciation of heavy metals in soils and their immobilization at micro-scale interfaces among diverse soil components[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 825: 153862.
- [22] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [23] Zhu H, Yuan X, Zeng G, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of xiawan Port based on modified potential ecological risk index[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(6): 1470-1477.
- [24] YU X, LIAO W, WU Q, et al. Green remediation of cadmium-contaminated soil by cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130312.
- [25] WANG G, ZHANG S, XU X, et al. Heavy metal removal by GLDA washing: Optimization, redistribution, recycling, and changes in soil fertility[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569-570: 557-568.
- [26] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(11): 1881-1884.
- [27] RAHMAN S, RAHMAN I M M, NI S, et al. Enhanced remediation of arsenic-contaminated excavated soil using a binary blend of biodegradable surfactant and chelator[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128562.
- [28] YANG S, LI Y, LIU G-M, et al. Sequential washing and eluent regeneration with agricultural waste extracts and residues for facile remediation of meta-contaminated agricultural soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 835: 155548.
- [29] FENG C, CHEN Y, ZHANG S, et al. Removal of lead, zinc and cadmium from contaminated soils with two plant extracts: Mechanism and potential risks[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 187: 109829.
- [30] NOLTE T M, PEIJENBURG W J G M, HENDRIKS A J, et al. Quantitative structure-activity relationships for green algae growth inhibition by polymer particles[J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 49-56.
- [31] ZHAO Z, ZHANG X, RUAN D, et al. Efficient removal of heavy metal ions by diethylenetriaminepenta (methylene phosphonic) acid-doped hydroxyapatite[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 849: 157557.
- [32] ZHU S, KHAN M A, KAMEDA T, et al. New insights into the capture performance and mechanism of hazardous metals Cr^{3+} and Cd^{2+} onto an effective layered double hydroxide based material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 128062.
- [33] HE Z, LONG L, YUAN H, et al. Remediation of heavy-metal-contaminated soil with two organic acids: Washing efficiency, recovery performance, and benefit analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 393: 136235.
- [34] GU Y, YEUNG A T, LI H. Enhanced electrokinetic remediation of cadmium-contaminated natural clay using organophosphonates in comparison with EDTA[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(5): 1152-1159.
- [35] NKOH J N, XU R K, YAN J, et al. Mechanism of Cu(II) and Cd(II) immobilization by extracellular polymeric substances (Escherichia coli) on variable charge soils[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 136-145.
- [36] LI L, YANG B, JI G, et al. Mg/Al layered double hydroxides intercalated with ethylenediamine-tetramethylene phosphonic acid for efficient removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions and the intercalation mechanism study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 675: 132087.
- [37] PARK J, HUANG S, KOEL B E, et al. Enhanced Feammox activity and perfluorooctanoic acid (PFOA) degradation by Acidimicrobium sp. Strain A6 using PAA-coated ferrihydrite as an electron acceptor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132039.
- [38] QIAO J, SUN H, LUO X, et al. EDTA-assisted leaching of Pb and Cd from contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 422-428.
- [39] 李静, 林青, 徐绍辉. 不同 pH/离子强度时 Cu/Cd 复合污染土壤解吸和迁移特征[J]. *土壤学报*, 2023, 60(4): 1026-1034.
- [40] GAO J, QIU Y R, LI M L, et al. Removal of Co(II) from aqueous solution by complexation-ultrafiltration and shear stability of PAA-Co complex[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(6): 1346-1352.
- [41] CHEN M, BI R, ZHANG R, et al. Tunable surface charge and hydrophilicity of sodium polyacrylate intercalated layered double hydroxide for efficient removal of dyes and heavy metal ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 617: 126384.
- [42] 陈春乐, 杨婷, 邹县梅, 等. 可生物降解螯合剂亚氨基二琥珀酸和谷氨酸 N, N-二乙酸对重金属污染土壤的淋洗修复及动力学特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(3): 394-401.
- [43] XU L, DAI H, SKUZA L, et al. Co-high-efficiency washing agents for simultaneous removal of Cd, Pb and As from smelting soil with risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2022, 300: 134581.
- [44] ZHANG S, WEN J, HU Y, et al. Humic substances from green waste compost: An effective washing agent for heavy metal (Cd, Ni) removal from contaminated sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 210-218.
- [45] CHIANG P N, TONG O Y, CHIOU C S, et al. Reclamation of zinc-contaminated soil using a dissolved organic carbon solution prepared using liquid fertilizer from food-waste composting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 100-105.
- [46] HE J, LIN Q, LUO Y, et al. Removal of arsenic from contaminated soils by combining tartaric acid with dithionite: An efficient composite washing agent[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109877.
- [47] WANG Y, LIN Q, XIAO R, et al. Removal of Cu and Pb from contaminated agricultural soil using mixed chelators of fulvic acid potassium and citric acid[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 206: 111179.
- [48] 胡红青, 贺纪正, 李学垣, 等. 有机酸对酸性土壤吸附磷的影响[J]. *华中农业大学学报*, 1997(1): 41-46.
- [49] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of environmental monitoring*, 1999, 1(1): 57-61.

- [50] GABARRÓN M, ZORNOZA R, MARTÍNEZ-MARTÍNEZ S, et al. Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 266-272.
- [51] KENNOU B, EL MERAY M, ROMANE A, et al. Assessment of heavy metal availability (Pb, Cu, Cr, Cd, Zn) and speciation in contaminated soils and sediment of discharge by sequential extraction[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(7): 5849-5858.
- [52] GAO L, WANG Z, LI S, et al. Bioavailability and toxicity of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn) in sediment cores from the Shima River, South China[J]. *Chemosphere*, 2018, 192: 31-42.

(责任编辑: 金曙光)

Comparison of biodegradable chelating agents PAA/DTPMP for leaching remediation of Cd, Pb and Zn composite contaminated soil

LI Xue, WANG Xudong*, ZHANG Bihe, ZHENG Jinsha

School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Shaanxi Key Laboratory of Membrane Separation, Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: xudongw7904@126.com

Abstract Aiming at the problem that traditional leaching agents are prone to secondary pollution, two new environmentally friendly reagents, polyacrylic acid (PAA) and diethylenetriaminepenta-methylenephosphonic acid (DTPMP), which are highly efficient, biodegradable and low-cost, were selected to systematically investigate the ability of the two leaching agents to remove heavy metals from the soil. The differences in the morphology of the soil before and after the leaching were investigated. The stability and mobility of heavy metals in the soil were calculated by using the incorporation strength coefficient (I_R) and the mobility factor coefficient (M_F). The soil before and after the leaching were evaluated by using the potential ecological risk index. The results showed that within a certain degree, the removal efficiency of drenching grew with the increase of concentration and contact time and the acidic condition was more favorable to the removal of Cd, Pb and Zn. Comprehensive economic and technical factors, the optimal solid-liquid ratio of drenching was selected to be 1:10. Compared with PAA drenching agent, DTPMP showed superior treatment effect, and its removal rate of Cd, Pb, and Zn was up to 84.7%, 75.8%, and 71.1% under the optimal conditions. In addition, PAA and DTPMP leaching agents mitigate leaching side effects on soil chemistry, effectively reduced soil heavy metals mobility and bioavailability, greatly improved heavy metals stability, and significantly reduced the potential risk of soil heavy metals pollution.

Keywords soil leaching; heavy metals; biodegradable chelating agents; soil morphology