

套种和化学淋洗联合技术修复重金属污染土壤

黄细花^{1,2}, 卫泽斌^{1*}, 郭晓方¹, 史学峰¹, 吴启堂¹

(1. 华南农业大学资源环境学院, 农业部生态农业重点开放实验室, 广州 510642; 2. 惠州市环境保护局, 惠州 526001)

摘要:联合不同的重金属污染土壤修复技术可以弥补单一措施的不足,其中植物提取联合化学淋洗技术就是有效的途径之一.本研究通过盆栽试验,在东南景天和玉米套种情况下,用不同浓度和种类的混合试剂对土壤进行化学淋洗,测定淋洗液中重金属含量、植物的吸收量以及土壤重金属的剩余量.结果表明,第1季10 mmol·L⁻¹的混合试剂对套种系统淋洗,Zn、Cd的总去除量(植物提取量和淋洗量)最高,两季合计对Zn、Cd的总去除率分别达到6.0%、40.46%,大于单一植物提取.土壤测定结果表明,通过两季(约9个月)套种植物联合淋洗技术处理后,土壤重金属Cd、Zn和Pb的降低率分别达到27.8%~44.6%、12.6%~16.5%和3.6%~5.7%.50 mmol·L⁻¹的混合试剂对套种系统淋洗,会影响后季东南景天的生长,而且淋洗结束后用清水淋洗产生的淋出液浓度高于其他低浓度处理,风险较大.EDDS(乙二胺二琥珀酸)混合试剂亦能促进东南景天吸收Zn和Cd,但不能有效淋洗出土壤中的Pb.在该套种+淋洗联合技术中,Zn、Cd的去除主要靠植物提取,Pb的去除主要靠淋洗,套种+淋洗加快土壤修复,而且可能解决Zn/Cd/Pb复合污染问题.

关键词:套种;植物提取;土壤淋洗;东南景天;玉米;混合试剂

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)12-3067-08

Metal Removal from Contaminated Soil by Co-planting Phytoextraction and Soil Washing

HUANG Xi-hua^{1,2}, WEI Ze-bin¹, GUO Xiao-fang¹, SHI Xue-feng¹, WU Qi-tang¹

(1. Key Laboratory on Eco-Agriculture of the Ministry of Agriculture, College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Huizhou Environmental Protection Bureau, Huizhou 516001, China)

Abstract:Combining the different soil remediation technologies can overcome the shortcoming of a single technique, for example, the combination of phyto-extraction with chemical washing can enhance the phytoextraction and build up an effective technology. In a pot experiment, the co-crop of *Sedum alfredii* and *Zea mays* was conducted, chemical washing was also applied with different mixtures of chelators (MC). Metals amounts washed by leaching, the uptake of metals by plants and the metals contents remained in soils were determined. Results showed that the co-crop combining with 10 mmol·L⁻¹ MC washing removed the highest amount of Zn and Cd, and after 2 crops, the removal rates reached 6.0% and 40.46% of the soil total metal respectively for Zn and Cd, which were higher than those for the only co-planting. Soil analysis showed that the two successive co-crops with MC washings decreased soil Cd, Zn and Pb by 27.8%~44.6%, 12.6%~16.5% and 3.6%~5.7%, respectively. Chemical washing with 50 mmol·L⁻¹ MC affected the growth of *S. alfredii* and resulted in higher metal contents in thereafter leachate water than the other less concentrated washing agents. EDDS ([S, S]-ethylenediaminedisuccinic acid) enhanced the phytoextraction of Cd and Zn but did not effectively wash Pb. Zn and Cd removal mainly depended on phytoextraction while Pb removal relied on MC-washing in this combined technology, by which the multi-metals contamination problem could be resolved.

Key words:co-crop; phytoextraction; soil washing; *Sedum alfredii*; *Zea mays*; mixture of chelators

近年来,土壤重金属污染问题,引起了各方面的广泛关注.针对重金属污染土壤,研究人员发展了许多修复技术.目前研究者认为利用重金属超富集植物提取土壤中的重金属的植物提取技术是一项具有前景的技术^[1~4].植物提取的提取效率取决于土壤重金属浓度和有效性、植物吸收积累重金属的能力和植物生物量等几个因素^[5,6].向土壤中施加螯合剂,如EDTA、柠檬酸等,能改变重金属的活性,提高重金属的植物可利用性,促进植物吸收^[5,7,8].然而,EDTA价格较贵、不易降解,容易造成地下水污染.因此,研究人员寻求更安「螯合剂^[9].吴启堂

等^[10,11]也研制了包括味精废液在内的多种有机试剂混合而成的添加剂(MC),该混合试剂(MC)具有廉价和对地下水低污染的特点,能促进超富集植物吸收重金属.此外,在提高植物修复效率方面,选择适当的植物种植在一起,有利于提高超富集植物对

收稿日期:2010-01-14;修订日期:2010-03-23

基金项目:国家自然科学基金项目(40801115);国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA10Z405,2007AA061001-3);广东省科技计划项目(2009B030802016,2009A020101005,2007A032303001)

作者简介:黄细花(1966~),女,博士,高级工程师,主要研究方向为土壤污染修复和环境监督管理, E-mail: huangxihua2007@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wezebin@scau.edu.cn

重金属的吸收. 例如,将超富集植物东南景天与低累积玉米种植在一起修复重金属污染土壤,植物提取土壤重金属的效率得到明显提高,同时可以收获符合一定卫生标准的农产品^[12-14].

土壤淋洗技术也是去除土壤重金属的有效技术手段^[15],利用淋洗剂溶解土壤中的重金属使其随淋洗液流出,然后对淋洗液进行后续处理,从而达到修复污染土壤的目的,其中原位土壤淋洗由于投资消耗相对较少且不扰动土壤而备受青睐. 土壤淋洗过程中产生的洗液可以采用化学方法^[9]或人工湿地^[16]等方法处理. 然而,高浓度的淋洗剂处理后的土壤将严重影响后续植物的生长.

Kos 等^[17]采用螯合诱导植物提取 + 可降解络合剂淋洗 + 透性墙过滤联合技术来修复重金属污染土壤,使植物修复技术更加具有效率性,因为活化的重金属除了随淋出液流出土壤,也能促进植物吸收. 但在土层下安装可透性墙处理含重金属滤液不尽合

理. 根际过滤技术可以去除废水中的重金属^[18],然而 Guo 等^[19]进行的初步研究表明,酸模根系不能有效吸收去除污染土壤淋出液中的重金属. 目前,利用在深层土壤添加化学药剂固定从耕作层污染土壤淋下来的金属的新技术已经被开发^[20]. 可以预见,植物提取与土壤淋洗联合技术将越来越完善.

已有的研究^[19]表明用混合有机络合剂(MC)淋洗单独种植东南景天的重金属污染土壤的效果比 EDTA 和味精废液好,本研究将在套种的条件下,分析不同浓度的 MC 的效果,并尝试用较易降解的 EDDS 代替 MC 中的 EDTA,以完善植物与化学联合修复技术.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:采自广东省乐昌市重金属污染水稻土,基本理化性质见表 1.

表 1 盆栽土壤的基本理化性质
Table 1 Selected properties of the soil used in this study

全 N/g·kg ⁻¹	全 P/g·kg ⁻¹	全 K/g·kg ⁻¹	有机质/g·kg ⁻¹	DTPA-Pb/mg·kg ⁻¹	pH
19.7	1.13	13.29	32.44	91.60	4.13
全 Zn/mg·kg ⁻¹	全 Cd/mg·kg ⁻¹	全 Pb/mg·kg ⁻¹	DTPA-Zn/mg·kg ⁻¹	DTPA-Cd/mg·kg ⁻¹	
989.6	1.256	1161	87.23	0.3728	

供试植物分别为:①东南景天(*Sedum alfredii* Hance),浙江矿山型,Zn/Cd 超富集植物^[21],剪取大小均一枝条直接扦插;②玉米(*Zea mays*),重金属低累积玉米品种,Huidan-4^[22].

供试试剂:混合试剂(MC),主要成分为味精废液、柠檬酸、EDTA 等,柠檬酸:味精废液:EDTA:KCl = 10:1:2:3(摩尔比),是促进超富集植物吸收 Zn/Cd 的螯合剂^[10],在本研究中将 MC 溶于蒸馏水作土壤淋洗剂,既可以起到螯合诱导的作用,又可起到淋洗的作用.

1.2 试验设计

1.2.1 第 1 季套种 + 淋洗试验

盆栽试验在华南农业大学环境科学与工程系温室进行,在 Zn/Cd 超富集植物-东南景天(*Sedum alfredii* H)和低累积玉米(*Zea mays*)套种情况下,对土壤进行淋洗,淋洗试验共设置 5 个处理(见表 2),每个处理均设 3 个重复.

土壤风干过 5 mm 筛,装入搪瓷盆(直径 $\phi = 20$ cm,盆高 $H = 23$ cm,每盆装土 5 kg(以风干重计),底部垫 1 kg 经酸泡的小石子,石子上垫一张尼龙

表 2 盆栽试验淋洗处理
Table 2 Experiments design for pot trial

处理编号	处理
CK	不淋洗
MC-10	混合试剂(MC)的浓度为 10 mmol·L ⁻¹
MC-20	MC 的浓度为 20 mmol·L ⁻¹
MC-50	MC 的浓度为 50 mmol·L ⁻¹
ME-20	MC 中的 EDTA 替换为 EDDS(乙二胺二琥珀酸, [S,S]-ethylenediaminedisuccinic acid),混合试剂浓度为 20 mmol·L ⁻¹

网. 化肥分别采用尿素和 KH₂PO₄(均为分析纯),用作基肥与土混匀,其用量分别为:N 100 mg·kg⁻¹; P 80 mg·kg⁻¹; K 100 mg·kg⁻¹,在每盆底部安装一弯曲玻璃管,平时开口端向上不漏水,淋洗时向下供淋洗液流出. 2006 年 11 月 3 日,选择大小一致的东南景天枝条直接插枝,每盆 6 棵,玉米直接播种待长出 3 叶后进行间苗,每盆保留 2 棵玉米,共 15 盆. 2007 年 1 月 23 日即植物收获前 40d 按表 2(盆栽时间为 117 d)开始进行淋洗处理,混合试剂 MC 溶于 2 L 蒸馏水,对土壤进行缓慢淋洗(淋洗速度约为 30

mL/min),收集淋滤液并记录体积,取部分淋滤液供分析测定 COD、Zn、Pb 和 Cd 含量;以上淋洗处理每 5 d 一次,共 4 次.2007 年 3 月 2 日分别收获东南景天和玉米地上部,其中东南景天留茬 1 cm,使其继续生长,玉米分茎和叶分别采样.采集盆栽土壤样品,自然风干后粉碎过筛,保存备测.植物样品用蒸馏水洗净后,于70℃烘干后,称干重,磨细,以备测定植物 Zn、Cd 和 Pb 含量.

1.2.2 第 2 季套种 + 淋洗试验

第 1 季淋洗试验完成后,留茬的东南景天继续生长.2007 年 4 月 1 日继续种植玉米,间苗时每盆保留 1 棵玉米.期间追施尿素和 KH_2PO_4 一次,用量同第 1 季.6 月 9 日开始按表 2 进行淋洗处理,5 d 一次,共淋洗 3 次(6 月 9、14、19 日),24 日(第 4 次)用蒸馏水进行淋洗,并收集淋滤液,记录体积.6 月 25 日收获东南景天和玉米(玉米按籽粒和茎叶分别收获),并采集土壤样品.

1.3 分析测定方法

土壤理化性质指标(表 1)和植物重金属的分析方法参照文献[23]中的方法进行,淋出液样重金属分析方法参照文献[24],水样 COD 分析方法参照文献[25].

1.4 数据分析方法

所有数据采用 Excel 软件处理,多重比较统计分析由 SAS8.0 数据统计软件完成.

2 结果与分析

2.1 不同淋洗处理对套种植物生物量的影响

在第 1 季和第 2 季生长期,玉米没有表现出毒害症状,不同淋洗处理对套种玉米的生物量的没有显著影响(表 3).不同淋洗处理对第 1 季东南景天的生物量没有显著影响,MC-10 处理和 MC-20 处理的东南景天生物量较大.MC-50 处理第 2 季东南景天生物量显著低于其他处理,说明浓度为 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合试剂对土壤进行淋洗会影响第 2 季东南景天的生长(表 3).

表 3 东南景天和玉米的地上部生物量¹⁾/g·pot⁻¹
Table 3 Biomass of *S. alfredii* and *Z. mays*/g·pot⁻¹

处理编号	东南景天		玉米	
	第 1 季	第 2 季	第 1 季	第 2 季
CK	6.75 ± 0.61 a	4.86 ± 1.03 a	43.13 ± 1.35 a	33.50 ± 4.96 a
MC-10	7.23 ± 1.55 a	4.28 ± 0.67 a	46.66 ± 7.19 a	31.03 ± 3.06 a
MC-20	7.68 ± 1.68 a	4.20 ± 0.29 a	48.62 ± 3.36 a	23.54 ± 6.77 a
ME-20	7.01 ± 1.28 a	4.31 ± 0.60 a	47.62 ± 10.26 a	31.80 ± 2.10 a
MC-50	6.74 ± 1.89 a	0.86 ± 0.24 b	43.05 ± 7.65 a	23.81 ± 7.44 a

1)根据 Duncan 检验($p=0.05$),同列数据具有相同字母的数据间无显著差异,下同

2.2 不同淋洗处理对套种植物重金属含量的影响

两季不同处理的东南景天 Zn、Cd 和 Pb 含量见表 4.第 1、2 季东南景天的 Zn 含量分别达到 $12\,977\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上和 $10\,221\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,超过超富集植物 Zn 临界标准 $10\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;第 1 季东南景天 Cd 含量达到 $211\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,第 2 季东南景天 Cd 含量明显低于第 1 季(表 4),这与土壤 Cd 含量下降幅度大有关系.与不淋洗处理相比,在第 1 季,只有 MC-10

处理提高了东南景天的 Zn 含量,提高幅度为 6%;MC-10 处理和 ME-20 处理提高了东南景天 Cd 和 Pb 含量,提高幅度分别为 8% 和 15%.在第 2 季,除 MC-20 处理东南景天 Cd 含量略低外,其余淋洗处理增加了东南景天 Zn 和 Cd 含量.由此可见, $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合试剂对土壤进行淋洗是提高东南景天 Zn 和 Cd 含量的较好选择.

不同淋洗处理的第 1 季玉米茎和叶 Zn、Cd 和

表 4 东南景天的 Zn、Cd 和 Pb 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 4 Zn, Cd and Pb concentrations in the shoot of *S. alfredii*/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

处理编号	第 1 季			第 2 季		
	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb
CK	14 598 ± 483 a	253.8 ± 16.6 a	234.6 ± 2.8 a	10 221 ± 474 a	55.11 ± 15.41 a	175.6 ± 54.1 ab
MC-10	15 455 ± 1 038 a	274.4 ± 17.0 a	270.7 ± 20.8 a	11 945 ± 410 a	61.80 ± 17.22 a	161.1 ± 10.0 ab
MC-20	13 822 ± 33 a	211.6 ± 23.3 a	228.9 ± 9.7 a	11 764 ± 1 004 a	53.16 ± 15.41 a	120.6 ± 29.9 ab
ME-20	14 330 ± 995 a	258.4 ± 29.9 a	252.7 ± 22.2 a	13 755 ± 1 490 a	70.87 ± 21.39 a	215.7 ± 13.7 a
MC-50	12 977 ± 837 a	212.9 ± 19.7 a	233.4 ± 28.6 a	11 844 ± 1647 a	85.28 ± 15.06 a	95.33 ± 30.77 b

Pb 含量均没有显著差异(数表 1 列出),由于相对有限的盆栽空间和相对较多的玉米植株,第 1 季玉米没有结出玉米籽粒.玉米地上部茎和叶的 Zn、Cd 和 Pb 含量并不高,不同处理玉米茎部分 Zn、Cd 和 Pb 含量的平均值分别为 574.9、1.323 和 11.71 mg·kg⁻¹,玉米叶片部分 Zn、Cd 和 Pb 含量的平均值分别为 496.5、1.296 和 38.40 mg·kg⁻¹,低于商品有机肥重金属卫生标准(NY 525-2002; Cd ≤ 3 mg·kg⁻¹, Pb ≤ 100 mg·kg⁻¹; Zn 没有规定),第 2 季玉米茎叶部分重金属含量也远远低于有机肥重金属标准.可见,玉米茎叶用作有机肥是可行的.

第 2 季玉米籽粒 Zn、Cd 和 Pb 含量处理间差异显著(表 5). ME-20 处理的玉米籽粒 Zn 含量是 43.94 mg·kg⁻¹,低于国家食品卫生标准 50 mg·kg⁻¹(GB 13106-1991);其余 4 个处理籽粒 Zn 含量都高于 50 mg·kg⁻¹. MC-10 处理的籽粒 Cd 含量低于 0.1 mg·kg⁻¹的国家标准(GB 2762-2005),其余处理高于 0.1 mg·kg⁻¹.不同处理的玉米籽粒 Pb 含量都超过了 0.2 mg/kg 的国家食品卫生标准(GB 2762-2005).玉米籽粒 Cd、Pb 含量(表 5)均低于国家饲

料卫生标准(GB 13078-2001, Cd: 0.5 mg·kg⁻¹, Pb: 5.0 mg·kg⁻¹).因为动物需要相对高浓度的 Zn, Zn 含量在饲料卫生标准中没有颁布,本试验中玉米籽粒 Zn 含量在动物饲料推荐范围(45 ~ 80 mg·kg⁻¹)^[26],玉米籽粒可以用作动物饲料,而且玉米籽粒还可以提炼生物柴油^[27].与不淋洗处理相比,MC-10、MC-20 和 ME-20 淋洗处理降低了玉米籽粒 Zn 含量,MC-10 和 MC-20 处理降低了玉米籽粒 Cd 含量,MC-10、MC-20 和 MC-50 处理降低了籽粒 Pb 含量.由此可见,MC-10 和 MC-20 处理能有效地降低玉米籽粒重金属含量,说明 10 mmol·L⁻¹和 20 mmol·L⁻¹的较低浓度 MC 继续对土壤淋洗能降低后茬套种玉米籽粒重金属含量.

淋洗处理降低了第 2 季玉米茎叶部分的 Zn 和 Cd 含量(表 5),Cd 含量达到了显著性差异,MC-10 和 MC-20 处理降低幅度较大. MC-50 处理显著降低了其 Pb 含量,约是不淋洗处理的一半,MC-10 和 MC-20 处理与不淋洗处理相差不大.由此可见,继续用 MC 作淋洗剂的处理降低了后茬玉米茎叶重金属含量.

表 5 第 2 季玉米籽粒和茎叶的 Zn、Cd 和 Pb 含量/mg·kg⁻¹
Table 5 Zn, Cd and Pb concentrations in tissues of *Z. mays*/mg·kg⁻¹

处理编号	籽粒			茎叶部分		
	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb
CK	65.39 ± 1.75 a	0.178 5 ± 0.041 9 b	1.352 ± 0.081 a	378.6 ± 38.6 a	1.167 ± 0.268 a	15.62 ± 2.19 ab
MC-10	54.86 ± 6.09 ab	0.040 4 ± 0.012 1 c	1.294 ± 0.249 a	319.7 ± 30.0 a	0.708 ± 0.042 ab	15.72 ± 4.51 ab
MC-20	50.33 ± 2.33 ab	0.164 4 ± 0.039 6 b	0.534 4 ± 0.105 4 b	267.6 ± 32.2 a	0.470 ± 0.119 b	14.15 ± 3.72 ab
ME-20	43.94 ± 3.80 b	0.377 9 ± 0.020 1 a	1.413 ± 0.027 a	351.8 ± 40.7 a	0.778 ± 0.285 ab	28.59 ± 8.47 a
MC-50	63.57 ± 5.67 a	0.205 9 ± 0.041 5 b	0.415 7 ± 0.025 5 b	363.4 ± 22.7 a	0.768 ± 0.120 ab	7.33 ± 0.58 b

2.3 不同淋洗处理对套种植物提取重金属的影响

东南景天和玉米对重金属的吸收量见表 6,套种系统对 Zn 和 Cd 植物提取量主要取决于东南景天,正常生长的东南景天对 Zn 和 Cd 提取量远远大于玉米.不同处理对第 1 季东南景天和玉米提

取重金属的影响不显著.与不淋洗处理相比,MC-10 淋洗处理提高东南景天 Zn、Cd、Pb 吸收量且提高幅度最大,10 mmol·L⁻¹的混合试剂对套种系统进行淋洗,是促进套种东南景天吸收 Zn 和 Cd 的较好选择.

表 6 东南景天和玉米对重金属的提取量/mg·pot⁻¹
Table 6 Zn, Cd and Pb uptake by shoots of *S. alfredii* and *Z. mays*/mg·pot⁻¹

项目	处理编号	东南景天			玉米		
		Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb
第 1 季	CK	97.87 ± 6.69	1.704 ± 0.160	1.586 ± 0.154	24.42 ± 1.46	0.055 9 ± 0.008 9	0.797 2 ± 0.077 3
	MC-10	114.0 ± 28.4	1.907 ± 0.329	2.039 ± 0.571	27.78 ± 7.51	0.063 2 ± 0.011 8	0.854 5 ± 0.180 6
	MC-20	106.2 ± 23.4	1.532 ± 0.179	1.788 ± 0.445	26.93 ± 2.13	0.070 4 ± 0.012 3	0.964 8 ± 0.102 2
	ME-20	100.6 ± 20.9	1.747 ± 0.248	1.830 ± 0.484	24.54 ± 4.89	0.043 4 ± 0.005 2	1.025 ± 0.173
	MC-50	90.74 ± 31.15	1.395 ± 0.414	1.708 ± 0.689	22.85 ± 4.49	0.0610 ± 0.013 5	0.961 7 ± 0.221 3
第 2 季	CK	41.58 ± 10.67 a	0.264 2 ± 0.103 0 a	0.882 9 ± 0.410 2 a	10.58 ± 1.98 a	0.030 4 ± 0.005 4 a	0.409 0 ± 0.017 4 ab
	MC-10	50.71 ± 6.74 a	0.261 5 ± 0.070 8 a	0.697 0 ± 0.135 5 ab	8.85 ± 1.30 a	0.019 0 ± 0.001 7 a	0.435 1 ± 0.237 8 ab
	MC-20	49.73 ± 6.56 a	0.217 3 ± 0.051 0 a	0.512 8 ± 0.146 2 ab	5.77 ± 0.42 a	0.014 2 ± 0.003 9 a	0.231 6 ± 0.040 8 b
	ME-20	60.37 ± 12.88 a	0.328 2 ± 0.121 1 a	0.940 7 ± 0.170 7 a	9.42 ± 0.23 a	0.028 3 ± 0.017 2 a	0.601 0 ± 0.029 8 a
	MC-50	10.97 ± 3.99 b	0.077 8 ± 0.031 5 b	0.094 3 ± 0.047 5 b	8.18 ± 2.78 a	0.017 7 ± 0.007 1 a	0.158 0 ± 0.054 1 b

在第 2 季,MC-50 处理的东南景天生长受到了毒害,生物量最小(表 6),该处理的东南景天对 Zn、Cd 和 Pb 提取量也最小.因此,50 mmol·L⁻¹ 的混合试剂 MC 对土壤淋洗,会影响东南景天生长,进而影响东南景天对重金属的提取.

2.4 淋出液

第 1 季土壤淋洗产生的淋出液 Zn、Cd 和 Pb 浓度和 COD 浓度(数 9 列出),与第 2 季前 3 次淋洗产生的淋出液相近(图 1).第 2 季的第 1~3 次使用化学试剂淋洗,淋出液 Zn、Cd 和 Pb 浓度随着淋洗次数的增加,重金属浓度呈下降趋势;前 3 次不同处理产生的淋出液重金属浓度,MC-50 处理最高,MC-20 处理次之,MC-10 和 ME-20 最低.

与第 1 季不同的是,第 2 季的第 4 次淋洗采用是蒸馏水,用水对土壤进行淋洗后的不同处理淋出液 Cd 浓度都低于农田灌溉水质标准 0.005 mg·L⁻¹ (GB 5084-1992),MC-10、MC-20、ME-20 处理的淋出

液 Zn 浓度分别为 1.408、1.590 和、0.513 mg·L⁻¹,均低于 2.0 mg·L⁻¹ 的农田灌溉水质标准,而 MC-50 处理的为 6.869 mg·L⁻¹,是标准的 3.5 倍. MC-10、MC-20、ME-20 和 MC-50 处理的淋出液 Pb 浓度分别为 0.229、0.264、0.129 和 0.584 mg·L⁻¹,都超过了农田灌溉水质标准 0.1 mg·L⁻¹,其中 MC-50 处理超过该标准 5 倍.用水淋洗土壤产生的淋出液 COD 浓度远远低于前 3 次试剂淋洗,其中 MC-50 处理的淋出液 COD 浓度为 229 mg·L⁻¹,高于农田水作(200 mg·L⁻¹) 和蔬菜(150 mg·L⁻¹) 时的灌溉水质标准的,低于旱作时标准(300 mg·L⁻¹). MC-10、MC-20 和 ME-20 处理的淋出液 COD 浓度较低,都低于农田种蔬菜时的灌溉水质标准.由此可见,50 mmol·L⁻¹ 的混合试剂对土壤进行淋洗,其后续的风险较大,用水淋洗产生的淋出液 Pb、Zn 含量较高.低浓度 10~20 mmol·L⁻¹ 的试剂对土壤进行淋洗,后续风险较小.

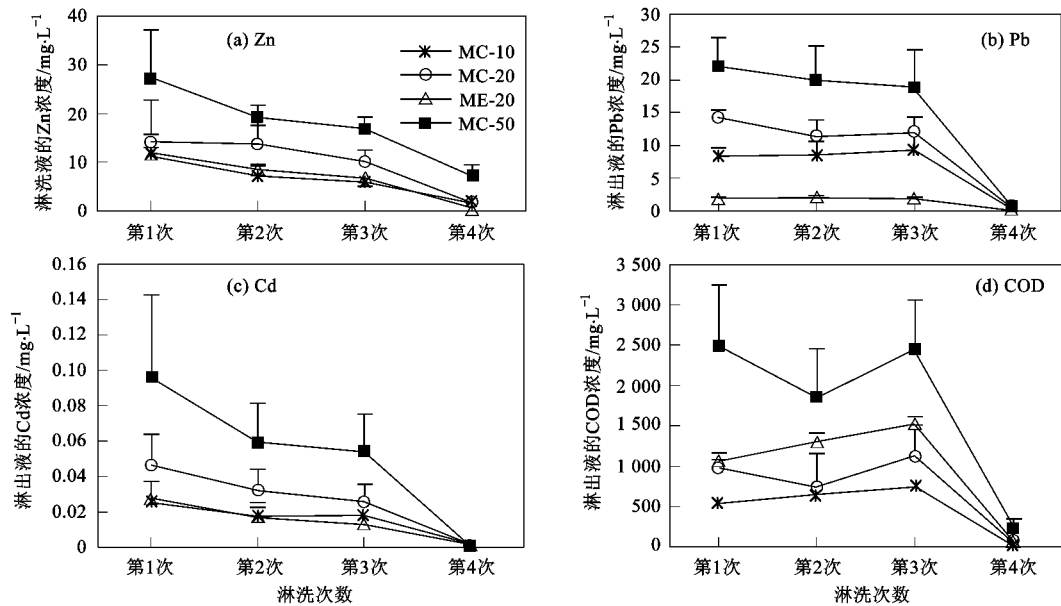


图 1 第 2 季不同淋洗处理淋出液的重金属浓度

Fig. 1 Metal concentrations in soil leachates for 4 leaching with different chelators

土壤淋洗是将土壤固相上的污染物转移到淋洗液中,因此有必要对产生的淋出液进行后续处理.用 EDTA 淋洗污染土壤,产生的污染淋出液,可以化学方法回收其中的 EDTA 和重金属^[28-30],可以利用 P&T 技术处理污染淋出液^[31],在深层土壤添加固定剂、能有效固定从耕作层淋下来的重金属,且被固定的重金属很少被后期的降水等再淋洗出来,能很好地控制对地下水的环境风险^[20].可见,合适的淋出液处理技术将会使套种植物提取+土壤淋洗联合技

术更加具有应用前景.

2.5 不同处理对土壤重金属去除量的影响

两季不同处理套种植物和淋洗对重金属去除量数据表明(表 7),植物提取和土壤淋洗联合技术对重金属的去除量大于单一技术.

与不淋洗处理相比,MC-10 淋洗处理增加了第 1 季套种系统植物对 Zn 的总提取量,且增加幅度最大,同时只有 MC 处理增加了植物总提取 Cd 量.第 2 季中植物总提取 Zn 量为低浓度淋洗处理大于不

表 7 两季套种植物和淋洗对重金属的总去除量/mg·pot⁻¹

Table 7 Metal removal by phytoextraction and soil washing/mg·pot⁻¹

重金属	处理 编号	第 1 季		第 2 季		两季总 去除量	两季总去 除率/%
		植物提取量	淋洗量	植物提取量	淋洗量		
Zn	CK	122.3 ± 7.2 a	—	50.55 ± 8.64 a	—	175.3 ± 0.6 b	3.54%
	MC-10	141.8 ± 21.2 a	39.28 ± 5.31 a	59.56 ± 6.57 a	53.37 ± 9.13 b	296.9 ± 27.3 a	6.00
	MC-20	133.1 ± 21.6 a	32.36 ± 2.94 a	53.58 ± 5.04 a	79.59 ± 17.05 b	307.6 ± 19.1 a	6.22
	ME-20	125.1 ± 16.4 a	28.81 ± 3.49 a	66.65 ± 15.80 a	57.28 ± 5.21 b	284.2 ± 10.7 a	5.74
	MC-50	113.6 ± 26.8 a	44.10 ± 7.64 a	19.14 ± 1.87 b	133.1 ± 15.2 a	314.7 ± 30.3 a	6.36
Cd	CK	1.760 ± 0.154 a	—	0.294 6 ± 0.098 6 a	—	1.926 ± 0.072 a	30.66
	MC-10	1.970 ± 0.324 a	0.143 2 ± 0.019 6 b	0.280 5 ± 0.070 9 a	0.128 2 ± 0.025 7 b	2.541 ± 0.380 a	40.46
	MC-20	1.602 ± 0.182 a	0.132 8 ± 0.014 3 b	0.226 8 ± 0.049 7 a	0.220 2 ± 0.048 0 b	2.161 ± 0.225 a	34.41
	ME-20	1.791 ± 0.246 a	0.115 4 ± 0.010 2 b	0.347 1 ± 0.127 6 a	0.125 2 ± 0.023 9 b	2.466 ± 0.200 a	39.27
	MC-50	1.456 ± 0.401 a	0.195 4 ± 0.012 2 a	0.095 4 ± 0.024 7 a	0.420 8 ± 0.102 0 a	2.220 ± 0.445 a	35.35
Pb	CK	2.383 ± 0.166 a	—	1.292 ± 0.399 a	—	3.643 ± 0.236 e	0.06
	MC-10	2.863 ± 0.400 a	46.97 ± 5.82 b	0.9870 ± 0.204 3 ab	52.76 ± 5.44 c	106.4 ± 2.5 c	1.83
	MC-20	2.753 ± 0.344 a	57.54 ± 5.38 b	0.667 2 ± 0.110 3 ab	76.42 ± 6.22 b	141.7 ± 4.6 b	2.44
	ME-20	2.855 ± 0.317 a	10.18 ± 1.15 c	1.341 ± 0.371 a	11.67 ± 0.54 d	25.77 ± 1.23 d	0.44
	MC-50	2.670 ± 0.514 a	84.84 ± 11.45 a	0.252 3 ± 0.012 1 b	118.7 ± 10.7 a	215.1 ± 13.1 a	3.70

淋洗处理和高浓度处理,总提取 Cd 量是低浓度淋洗处理与不淋洗处理相当.不同淋洗处理也能去除土壤中 Zn 和 Cd,进一步增加总去除量.套种植物提取和淋洗对土壤 Zn 和 Cd 的两季总去除量为 MC-10 处理的^{最大},分别是不淋洗处理的 1.7 倍和 1.3 倍.

两季不同处理淋洗出的 Pb 量差异显著,且远远大于套种植物提取 Pb 量,Pb 的去除主要靠淋洗,弥补了植物提取 Pb 量少的不足(表 7).淋洗剂 MC 的浓度越大,淋洗出的 Pb 量也越多.对 Pb 的两季总去除量在 MC-50 处理下最高,是不淋洗处理的 59 倍. Zn 和 Cd 总去除量最高的 MC-10 处理,Pb 的总去除量也不低,是不淋洗处理的 29 倍.

ME 与 MC 的不同之处是,MC 中的 EDTA 替换为同量的 EDDS. ME-20 处理和 MC-20 处理的东南景天提取的重金属量无显著差异,而对 Pb 的淋出效果差异显著,两季中 ME-20 处理的淋出液 Pb 浓度

远远低于 MC-20 处理(图 1),ME-20 处理淋出的 Pb 量显著低于 MC-20 处理(表 7).这些结果说明,EDDS 亦能促进东南景天吸收重金属,但不能有效地淋出土壤中的 Pb.

植物套种与化学淋洗联合能明显提高土壤重金属的去除效率,两季不同浓度的淋洗处理对 Zn 的总去除率为 5.74% ~ 6.36%,对 Cd 的总去除率达到 35.35% ~ 40.46%,对 Pb 总去除率较低为 0.44% ~ 3.70%.

2.6 不同处理的土壤重金属全量和有效含量的变化

两季套种和淋洗联合修复土壤后,土壤重金属全量和 DTPA 提取态含量见表 8.与原始土壤相比,不同处理后的土壤重金属全量均降低.经过两季植物联合淋洗处理后,土壤重金属 Zn、Cd 和 Pb 的降低率分别达到 12.6% ~ 16.5%、27.8% ~ 44.6% 和

表 8 不同淋洗处理的土壤重金属全量和 DTPA 提取态含量/mg·kg⁻¹

Table 8 Total metal and DTPA-extractable-metal concentration of soil after the different treatments/mg·kg⁻¹

项目	处理编号	Zn		Cd		Pb	
		第 1 季	第 2 季	第 1 季	第 2 季	第 1 季	第 2 季
重金属 全量	原始土壤	989.6		1.256		1 161	
	CK	977.2 ± 5.7 a	899.0 ± 7.3 a	0.936 7 ± 0.025 3 a	0.746 0 ± 0.052 1 ab	1 142 ± 4 a	1 118 ± 12 a
	MC-10	934.5 ± 19.1 ab	865.2 ± 4.7 ab	0.782 9 ± 0.097 1 a	0.695 9 ± 0.066 9 b	1 106 ± 28 a	1 122 ± 16 a
	MC-20	949.5 ± 14.8 ab	834.5 ± 10.3 b	0.844 9 ± 0.077 1 a	0.780 6 ± 0.085 5 ab	1 117 ± 11 a	1 124 ± 9 a
	ME-20	961.5 ± 20.1 ab	857.0 ± 11.5 ab	0.878 7 ± 0.077 0 a	0.738 3 ± 0.053 7 ab	1 124 ± 12 a	1 119 ± 15 a
	MC-50	915.0 ± 27.2 b	826.4 ± 29.3 b	0.882 8 ± 0.098 5 a	0.906 0 ± 0.016 7 a	1 103 ± 32 a	1 095 ± 19 a
DTPA 提取态	原始土壤	87.23		0.372 8		91.60	
	CK	78.57 ± 0.33 a	43.46 ± 3.14 a	0.210 1 ± 0.015 9 bc	0.161 1 ± 0.018 3 a	78.51 ± 2.78 b	63.32 ± 9.98 a
	MC-10	76.92 ± 2.22 a	38.04 ± 5.57 ab	0.211 9 ± 0.038 3 bc	0.112 5 ± 0.029 6 ab	83.71 ± 2.81 b	71.34 ± 6.19 a
	MC-20	72.06 ± 3.64 a	31.34 ± 1.09 b	0.184 5 ± 0.023 1 c	0.088 9 ± 0.008 3 b	93.68 ± 2.27 a	65.00 ± 3.81 a
	ME-20	79.17 ± 2.32 a	37.13 ± 1.60 ab	0.264 3 ± 0.007 1 ab	0.111 4 ± 0.017 7 ab	97.83 ± 2.46 a	71.50 ± 4.62 a
	MC-50	78.99 ± 1.64 a	34.13 ± 2.23 b	0.283 0 ± 0.003 4 a	0.128 3 ± 0.020 1 ab	97.66 ± 0.63 a	69.30 ± 6.28 a

3.6%~5.7%,这些结果与植物提取量+淋洗量的计算结果基本吻合.不同处理后土壤有效Zn和有效Cd含量均低于原始土壤,且第2季不同处理后的土壤有效Zn和有效Cd含量低于第1季后,第2季MC-20淋洗处理后的土壤有效Zn和有效Cd含量显著低于不淋洗处理(CK).经过两季植物提取联合淋洗处理后,土壤有效Zn、Cd和Pb含量的分别降低了58%~63%、66%~76%和18%~25%,大于相应重金属全量的降低率.

3 结论

(1)套种和化学淋洗联合技术对重金属的去除量大于单一植物提取.10 mmol·L⁻¹的混合试剂对套种系统淋洗,两季合计对Cd的总去除率达到40.46%,还降低了第2季玉米籽粒和茎叶Zn、Cd含量.Zn、Cd的去除主要靠植物提取,Pb的去除主要靠淋洗,套种+淋洗可以解决Zn/Cd/Pb复合污染.

(2)淋洗和套种联合处理Zn/Cd/Pb污染土壤后,重金属全量均显著降低,通过两季套种植物联合淋洗技术处理(约9个月)后,土壤重金属Cd、Zn和Pb的降低率分别达到27.8%~44.6%、12.6%~16.5%和3.6%~5.7%.

(3)50 mmol·L⁻¹的混合试剂对套种系统淋洗,会影响后季东南景天的生长,而且淋洗结束后用清水淋洗产生的淋出液重金属浓度高于其他低浓度处理,风险较大.

(4)EDDS混合试剂能促进东南景天吸收重金属,但不能有效淋洗出土壤中的Pb.

参考文献:

[1] Baker A J M, McGrath S P, Sidoli C M D, et al. Possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants[J]. Resour Conserv Recy,1994,1(1-4): 41-49.

[2] Brown S L, Chaney R L, Angle J S. Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* and metal tolerant *Silene vulgaris* grown on sludge amended soils [J]. Environ Sci Technol,1995,29(6):1581-1585.

[3] Ma L Q, Komar K M M, Tu C, et al. A fern that hyperaccumulates arsenic[J]. Nature,2001,409(6820): 579.

[4] Schwartz C, Echevarria G, Morel J, et al. Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens* [J]. Plant Soil, 2003, 249 (1): 27-35.

[5] Chen Y X, Lin Q, Luo Y M, et al. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil [J]. Chemosphere,2003,50(6): 807-811.

[6] Ernst W H O. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants[J]. Appl Geochem,1996,11(1-2): 163-167.

[7] Huang J W, Chen J J, Berti W B, et al. Phytoremediation of lead contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction[J]. Environ Sci Technol,1997,31(3): 800-805.

[8] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk [J]. Agr Ecosyst Environ,2004, 102:307-318.

[9] Lestan D, Luo C L, Li X D. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review [J], Environ Pollut,2008,153(1):3-13.

[10] 吴启堂,邓金川,龙新宪. 提高土壤镉、镉污染植物修复效率的混合试剂及其应用[P]. 中国专利: ZL 03140098.1,2006.

[11] Wu Q T, Deng J C, Long X X, et al. Selection of appropriate organic additives for enhancing Zn and Cd phytoextraction by hyperaccumulators[J]. J Environ Sci, 2006, 18 (6): 1113-1118.

[12] 卫泽斌,吴启堂,龙新宪. 利用套种和混合添加剂修复重金属污染土壤[J]. 农业环境科学学报,2005,25(6):1262-1263.

[13] Wu Q T, Wei Z B, Ouyang Y. Phytoextraction of metal contaminated soil by hyperaccumulator *Sedum alfredii* H: Effects of chelator and co-planting[J]. Water Air Soil Pollut,2007,180(1-4): 131-139.

[14] Wu Q T, Hei L, Wong J W C, et al. Co-cropping for phyto-separation of zinc and Potassium from sewage sludge [J]. Chemosphere,2007,68:1954-1960.

[15] Peters W R. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soil [J]. J Hazard Mater, 1999, 66 (1-2): 151-210.

[16] Groudev V I, Groudev S N, Doycheva A S. Bioremediation of waters contaminated with crude oil and toxic heavy metals [J]. Int J Min Process,2001,62(1-4): 293-299.

[17] Kos B, Lestan D. Induced phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers[J]. Environ Sci Technol,2003,37(2): 624-629.

[18] Dushenkov V, Kumar N P B A, Motto, et al. Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous streams [J]. Environ Sci Technol,1995,29(5):1239-1245.

[19] Guo Z M, Wei Z B, Wu Q T, et al. Chelator-enhanced phytoextraction coupling with soil washing to remediate multiple metals contaminated soils[J]. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 2008,12: 210-215.

[20] 吴启堂,卫泽斌,丘锦荣,等. 一种利用化学淋洗和深层固定联合技术修复重金属污染土壤的方法[P]. 中国专利: CN 101585045,2009.

[21] 杨肖娥,龙新宪,倪吾钟,等. 东南景天 (*Sedum alfredii*)——一种新的锌超积累植物[J]. 科学通报,2002,47(13):1003-1006.

[22] Samake M, Wu Q T, Mo C H, et al. Plants grown on sewage

- sludge in South China and its relevance to sludge stabilization and metal removal[J]. *J Environ Sci*,2003,**15**:622-662.
- [23] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京:中国农业出版社,2000.
- [24] 中国标准出版社第二编辑室. 中国环境保护标准汇编——水质分析方法[M]. 北京:中国标准出版社,2001.49-283.
- [25] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京:中国环境出版社,1997.246-366.
- [26] Coic Y, Coppenet M. Les Oligo-Elements en Agriculture et Elevege[M]. Paris: INRA Publ, 1989. 77-93.
- [27] Altm R, Cetinkava S, Yucesu H S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines[J]. *Energ Convers Manage*,2001,**42**: 529-538.
- [28] Hong P K A, Li C, Banerji S K, *et al.* Extraction, recovery and biostability of EDTA for remediation of trace metal-contaminated soil[J]. *J Soil Contam*,1999,**8**:81-103
- [29] Palma L D, Ferrantelli P, Merli C, *et al.* Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions [J]. *J Hazard Mater*,2003,**103**: 153-168.
- [30] Zeng Q R, Sauve S, Allen H E, *et al.* Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils[J]. *Environ Pollut*,2005, **133**:225-231.
- [31] Nathanail P C, Bardos R P. Reclamation of Contaminated Land [M]. England: John Wiley & Sons Ltd,2004.