

## 草酸联合东南景天修复镉污染土壤实验研究

郭凡婧<sup>1</sup>, 潘俊<sup>2</sup>, 孙丽娜<sup>3</sup>, 胡筱敏<sup>1</sup>

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168;  
3. 沈阳大学 区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110044)

**摘 要:** 为了解草酸淋洗联合东南景天修复镉污染土壤的效果, 选取矿山生态型东南景天根系分泌物中的草酸作为淋洗剂, 联合矿山生态型东南景天进行镉污染土壤修复的实验。通过 4 种浓度的草酸分别对土壤进行了 4 次淋洗后, 可以看出草酸浓度达到 25 mmol/L 时, 东南景天干重最大, 地上部镉含量最多, 总去除量最大, 去除效率可以达到 51.34%, 与不淋洗组对比高 35 个百分点。实验表明草酸浓度在 25 mmol/L 时联合东南景天修复镉污染土壤的效果达到最佳。实验证明使用草酸淋洗联合矿山型东南景天修复镉污染土壤, 镉的去除效果比较显著, 且生态型东南景天生长健康, 从而为草酸联合东南景天修复镉污染技术的推广和应用提供了科学依据。

**关 键 词:** 镉污染; 东南景天; 矿山生态型; 草酸; 淋洗

中图分类号: X 53

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)07-1029-04

## Experimental Research on Restoring Cadmium-Contaminated Soil by Using Oxalic Acid Combined with Sedum Alfredii Hance

GUO Fan-di<sup>1</sup>, PAN Jun<sup>2</sup>, SUN Li-na<sup>3</sup>, HU Xiao-min<sup>1</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Municipal and Environment Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 3. Key Laboratory of Regional Pollution and Environment Restoration of the Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China. Corresponding author: HU Xiao-min, professor, E-mail: hxmin\_jj@163.com)

**Abstract:** For studying the effect of restoring cadmium-contaminated soil by using oxalic acid elution combined with Sedum alfredii hance, a test was performed by using Sedum alfredii hance combined with oxalic acid chosen from the roots secretion of mine ecological Sedum alfredii hance as an eluent. After four times of soil elution tests were done by using four different concentration oxalic acid solutions, it was shown that when the concentration of oxalic acid was 25 mmol/L, the maximum dry weight of Sedum alfredii hance and the most abundant cadmium on the ground were obtained. The total mass removal rate was the biggest, which could arrive at 51.34%, and it was higher than the group of no elution for 35 percent points. The test results showed that the effect of restoring cadmium-contaminated soil was the best when using the 25 mmol/L concentration oxalic acid combined with Sedum alfredii hance. This test results can prove that the oxalic acid combined with mine ecological Sedum alfredii hance has a significant effect in the cadmium removal to restore cadmium-contaminated soil, and the ecotype Sedum alfredii hance grows healthy as well. Scientific proof is provided for the promotion and application of the restoring technology of cadmium-contaminated soil by using oxalic acid combined with Sedum alfredii hance.

**Key words:** cadmium contamination; Sedum alfredii hance; mine ecological; oxalic acid; elution

重金属镉(Cd)是生物毒性极强的环境污染元素之一<sup>[1-2]</sup>, 在联合国环境规划署提出的 12 种

收稿日期: 2014-05-19

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(21037002); 国家重点基础研究发展计划项目(2104CB441100)。

作者简介: 郭凡婧(1982-), 女, 辽宁沈阳人, 东北大学博士研究生; 胡筱敏(1958-), 男, 江西婺源人, 东北大学教授, 博士生导师。

具有全球性意义的危险化学品中位居首位,我国土壤遭受镉污染的状况极其严重.目前,在土壤镉污染的治理修复方面,大都热衷于植物富集提取手段,其原理是利用某些对镉具有超富集能力的植物将土壤中的镉大量地转移到植株体内(特别是地上部)从而达到修复土壤的目的<sup>[3-5]</sup>.这种途径修复潜力大,而且可维持土壤肥力,保持土壤结构生物群落免遭破坏,还能营造良好的生态环境.

近几年来,我国在镉超富集植物的寻找和应用基础研究方面取得了不少研究成果.蒋先军等<sup>[6]</sup>研究发现,印度芥菜 *Brassica juncea* 对镉的吸收和积累效果均非常显著,提出印度芥菜是 Cd 污染土壤修复中具有较大发展潜力的植物之一.魏树和等<sup>[7]</sup>的研究还发现,蒲公英 *Taraxacum mongolicum*、龙葵 *Solanum nigrum* 和小白酒花 *Conyzacandensis* 对 Cd 单一及 Cd-Pb-Cu-Zn 复合污染耐性均较强,对 Cd 有较高的积累能力,具有超富集植物的基本特征.相对于植物修复技术,化学淋洗技术工期较短,效率较高,既可单独修复小面积的重金属污染土壤,也可作为前处理技术与其他修复方法联合应用<sup>[8-9]</sup>.近年来研究表明,根系分泌物的某些氨基酸和低分子量有机酸对于植物重金属耐性和积累能力方面有重要作用<sup>[10]</sup>.

本文选取矿山生态型东南景天根系分泌物中的草酸作为淋洗剂,联合矿山生态型东南景天进行镉污染土壤修复的实验研究.实验通过 4 种浓度草酸分别对土壤进行淋洗,得出草酸浓度达到 25 mmol/L 时,联合修复效果为最佳,同时生态型东南景天生长健康,无任何中毒症状.从而为该淋洗技术的推广和应用提供了一定的科学依据.

## 1 实验材料与方法

### 1.1 供试植物

实验植物采用浙江省一个古锌矿生态型东南景天.在选取了生长良好且大小基本一致的东南景天的基础上,从植物的顶芽向下,成功截取约 5 cm 的枝条,再用水冲洗干净以后,仔细地减掉植物底部的叶片,只剩其顶端的叶片.将植物样本放入 300 mL 的小瓶中开始进行培养(小瓶都用黑色的胶布缠紧以避免光照),先用预先准备好的蒸馏水对植物预培养一星期左右,待植物长出的根系达 2 cm 后,再分别对其进行 1/2 营养液和全营养液的培养.在培养期间,每隔 4 d 就要用 0.1 mol/L NaOH 溶液或 0.1 mol/L HCl 溶液随时地

调节营养液的 pH 值,使营养液的 pH 值始终保持在 5.5 左右,并保证随时更换营养液,同时也要保证植物生长在 24 h 通风的环境中,依照这样的培养方法,连续培养一个月.

### 1.2 土壤预培养

供试土壤选自沈阳西郊污水灌溉区农田土壤,采样深度为 0~20 cm,土壤中镉质量分数为 1.392 mg/kg.

将土壤风干后过 5 mm 筛,装入搪瓷盆(直径为 19 cm,盆高为 22 cm,盆底有 1 个直径为 2 cm 的孔洞,化肥分别采用尿素和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (均为分析纯),用作基肥与土混匀,其用量分别为  $\text{N } 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{P } 80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{K } 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,每盆装土 5 kg (以风干重计).加入去离子水,进行土壤预培养.选择大小一致的东南景天枝条插入土壤中,每盆 3 根枝条.

### 1.3 镉污染土壤的淋洗

以草酸作为淋洗剂,淋洗实验共设 5 个处理浓度(0, 5, 10, 25, 50 mmol/L),每次使用 2 L 淋洗剂,每个浓度做 3 组重复.

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镉含量,以上淋洗处理每 5 d 一次,共 4 次.

### 1.4 植物镉含量测定

准确称取样品 0.5 g 置于聚四氟乙烯坩锅内,用水润湿后加盐酸 5 mL 过夜.第二天补加硝酸 10 mL、氢氟酸 2 mL、高氯酸 5 mL,放在电热板上加热至产生大量浓厚白烟,去盖,并经常摇动坩埚使硅化合物挥发.待白烟基本散尽,取下冷却后,用 50% 硝酸 1 mL 溶解后转移到 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸镧溶液,用去离子水定容待测.每批样品做 2 份全程空白,并将定容好的植株样品用原子吸收分光光度计进行严格的测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同浓度淋洗处理对植物生物量的影响

从表 1 可以看出,处理浓度从 0 到 25 mmol/L 过程中,植物的干重呈逐渐升高趋势,处理浓度为 5 mmol/L 的植物干重显著大于 0 mmol/L 的 ( $P < 0.05$ ),而处理浓度为 10, 25 mmol/L 的植物干重均极显著大于 5 mmol/L 的 ( $P < 0.01$ ),而处理浓度为 50 mmol/L 时,植物干重又有所降低,但与 25 mmol/L 相比差异并不显著 ( $P > 0.05$ ).结果说明,草酸浓度为 25 mmol/L 时,东南景天的生

物量最大,而矿山生态型东南景天生长健康,无任何中毒症状.

表 1 不同处理浓度下每盆植物的干重  
Table 1 Dry weight of each plant under different treated concentrations

处理浓度 mmol·L <sup>-1</sup>	0	5	10	25	50
植物干重/g	5.142	5.323	5.815	6.175	6.124

2.2 不同浓度淋洗处理对东南景天镉含量的影响

不同浓度淋洗处理对东南景天镉质量分数的影响见图 1. 由图可知,草酸浓度从 0 到 25 mmol/L 过程中, 镉质量分数逐渐增加, 差异性极显著 ( $P<0.01$ ), 随着浓度进一步增加到 50 mmol/L 时, 植物镉质量分数反而有所降低, 这可能是因为淋洗剂浓度过大, 导致植物根系 pH 值过低, 影响植物富集能力. 结果表明, 草酸浓度为 25 mmol/L 时, 东南景天镉质量分数最高, 从 0 到 25mmol/L 浓度越高, 东南景天富集镉的效果越好.

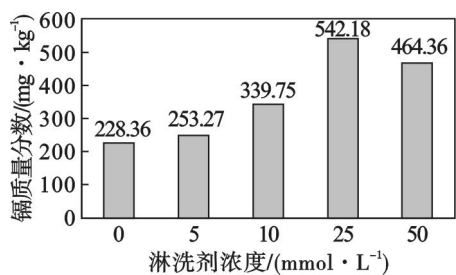


图 1 不同淋洗浓度下东南景天的镉干重含量  
Fig. 1 Cadmium content of Sedum alfredii hance under different concentration of eluent

2.3 不同浓度淋洗处理对东南景天镉积累量影响

不同浓度淋洗处理对东南景天镉积累量的影响见图 2, 由图可知, 草酸浓度从对照组 (0 mmol/L) 到 10 mmol/L, 东南景天的镉积累量呈小幅增加, 但草酸浓度从 10 到 25 mmol/L, 镉积累量却有大幅增大, 随着草酸浓度进一步增加到 50 mmol/L, 东南景天的镉积累量又呈现下降趋势, 由此说明在草酸浓度为 25 mmol/L 时, 东南景天对镉的富集

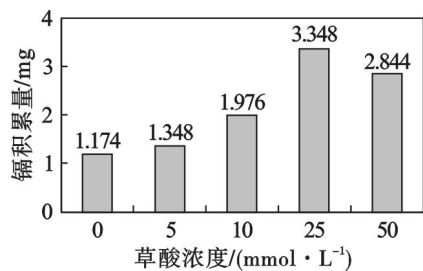


图 2 不同淋洗浓度下每盆东南景天的镉积累量  
Fig. 2 Cadmium accumulation of each Sedum alfredii hance under different concentration of eluent

效果最佳. 考虑相比对照组和低浓度组, 高浓度草酸会淋洗出土壤中更多的镉, 从而降低土壤中镉的浓度, 在镉含量相对较低的情况下, 草酸浓度为 25 mmol/L 的植物镉积累量仍能高于对照组近 2 倍, 可见草酸的淋洗大幅地提高了东南景天的富集能力.

2.4 不同浓度淋洗处理后淋出液中的镉含量

不同浓度淋洗处理后淋出液中的镉含量如图 3 所示, 由图可以看出, 使用不同浓度草酸进行了 4 次淋洗, 在这 4 次淋洗后的淋出液中, 镉的含量总体呈下降趋势, 草酸浓度为 5 mmol/L 和 10 mmol/L 的 4 次淋洗过程中, 淋出液的镉含量基本一致, 均表现出在前 3 次淋出液中镉的含量变化不大, 而在第 4 次的淋出液中镉含量非常低, 质量浓度仅为 0.003 1 mg/L 和 0.004 5 mg/L; 草酸浓度为 25 mmol/L 的前 3 次淋洗过程中, 淋出液中的镉质量浓度逐渐有微小下降, 在第 4 次的淋出液中镉质量浓度又大幅下降到 0.005 2 mg/L; 草酸浓度为 50 mmol/L 的第一次淋洗后的淋出液中镉质量浓度达到 0.098 3 mg/L, 显著大于其他草酸浓度下的淋出液, 而到第 2 次的淋出液中镉质量浓度又大幅下降, 随后第 3 次的淋出液中镉质量浓度有小幅下降, 到了第 4 次时, 淋出液中的镉质量浓度又几乎呈直线下降, 达到 0.004 1 mg/L.

4 种草酸浓度淋洗后的淋出液中的镉质量浓度变化趋势大致相同, 都是在前 3 次镉质量浓度逐渐降低, 到第 4 次镉质量浓度接近于 0. 分析其原因可能是原土壤样品取自污灌地区, 含有铜、锌等重金属. 当土壤样品在经草酸处理后, 重金属的存在形态均向酸可提取态转化, 且铜、锌会优先于镉在土壤样品中析出, 对试验的淋洗结果产生一定的影响. 综上所述, 虽然草酸的淋洗浓度不同, 但镉质量浓度变化趋势基本相同.

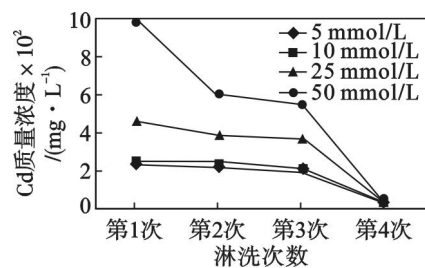


图 3 不同淋洗次数的淋出液中镉的含量  
Fig. 3 The content of cadmium in eluent under different elution times

2.5 不同浓度淋洗处理对土壤镉去除量的影响

不同浓度淋洗处理对土壤镉去除量见表 2, 草酸浓度为 5 mmol/L 时, 淋洗处理对东南景天



富集能力并没有较大提高,草酸浓度增加到 10 mmol/L 时,淋洗处理对东南景天富集效果的影响十分明显,去除量是 5 mmol/L 组的近 2 倍,待草酸浓度继续升高到 25 mmol/L 时,植物去除量最大,而淋洗过程的去除量在浓度为 50 mmol/L 时最大,与植物富集相比,淋洗处理所去除的总镉量要低得多,说明本实验主要通过淋洗剂对土壤镉的活化以及螯合作用,增强东南景天的富集特性,达到修复镉污染土壤的目的. 草酸浓度从 0 ~ 25 mmol/L 的处理过程中,浓度越大,总去除量越大,随后浓度增加到 50 mmol/L 时,总去除量反而有所降低,这说明草酸浓度在 25 mmol/L 时,对镉的联合修复效果达到最佳,东南景天联合草酸淋洗对土壤中镉的去除率达到 51.34%,见图 4. 与对照组(不淋洗)相比,增加了 34.47%. 50 mmol/L 浓度组的修复效率比 25 mmol/L 时浓度组要低 5.66%,这说明 50 mmol/L 的草酸对东南景天的生长环境酸化过于严重,从而导致其不能最大限度地发挥其富集能力.

表 2 不同浓度淋洗对土壤镉的去除量

Table 2 Removal amount of cadmium in soil under different concentration of eluent

草酸浓度 mmol·L <sup>-1</sup>	植物 去除量/mg	淋洗液 去除量/mg	每盆 去除量/mg
0	1.174	—	1.174
5	1.348	0.128	1.476
10	1.976	0.132	2.108
25	3.348	0.225	3.573
50	2.844	0.335	3.179

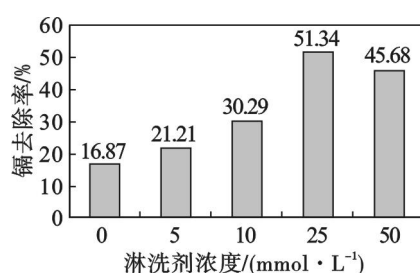


图 4 不同浓度淋洗的镉去除率

Fig. 4 The removal rate of cadmium under different concentration of eluent

### 3 结 论

1) 本实验主要通过淋洗剂对土壤镉的活化以及螯合作用,增强东南景天的富集能力,实验表明草酸联合东南景天可以达到修复镉污染土壤的目的.

2) 草酸对土壤的淋洗使东南景天地上部镉含量受到较大的影响,镉质量分数随着草酸浓度的增加而增加,在草酸浓度为 25 mmol/L 时,东

南景天地上部镉质量分数最高为 542.18 mg/kg,草酸浓度继续增加到 50 mmol/L 时,镉质量分数又开始降低.

3) 东南景天镉积累量的变化趋势与其含量相同,在草酸浓度为 25 mmol/L 时达到最大值.随着草酸浓度的增加,镉的总去除量越来越大,在草酸浓度达到 25 mmol/L 时,总去除量达到最大值 3.573 mg,当草酸浓度达到 50 mmol/L 时,去除量反而降低.

### 参考文献:

- [1] Colbron T, Tom S F S, Soto A M. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1993, 101(5): 378 - 384.
- [2] 陈朗, 宋玉芳, 张薇, 等. 土壤镉污染毒性效应的多指标综合评价[J]. *环境科学*, 2008, 29(9): 2606 - 2612.  
(Chen Lang, Song Yu-fang, Zhang Wei, et al. Assessment of toxicity effects for cadmium contamination in soils by means of multi-indexes[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(9): 2606 - 2612.)
- [3] Moffat A S. Plants proving the worth in toxic metal clean up[J]. *Science*, 1995, 269: 302 - 303.
- [4] Baker A J M, McGrath S P, Si D C, et al. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal accumulating plants[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 1994, 11(1/2/3/4): 41 - 49.
- [5] Salt D E, Blaylock M, Kumar N P B A, et al. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. *Bio/Technology*, 1995, 13(5): 468 - 474.
- [6] 蒋先军, 骆永明, 赵其国. 镉污染土壤植物修复及其 EDTA 调控研究: I. 镉对富集植物印度芥菜的毒性[J]. *土壤*, 2001, 33(4): 197 - 201.  
(Jiang Xian-jun, Luo Yong-ming, Zhao Qi-guo. Research on plants rehabilitation and EDTA regulation of cadmium-contaminated soil: I. the poisonousness of cadmium to the hyperaccumulator brassica juncea[J]. *Soil*, 2001, 33(4): 197 - 201.)
- [7] 魏树和, 周启星, 王新, 等. 杂草中具重金属超积累特征植物的筛选[J]. *自然科学进展*, 2003, 13(12): 1259 - 1265.  
(Wei Shu-he, Zhou Qi-xing, Wang Xin, et al. Screening of hyperaccumulator with heavy metal in the ruderal[J]. *Progress in Natural Science*, 2003, 13(12): 1259 - 1265.)
- [8] Mann J M. Full scale and pilot-scale soil washing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66(1/2): 119 - 136.
- [9] Semer R, Reddy K R. Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, 45(1): 45 - 57.
- [10] Xu W H, Liu H, Ma Q F. Root exudates, rhizosphere Zn fractions, and Zn accumulation of ryegrass at different soil Zn levels[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(3): 389 - 396.