

亚氨基二琥珀酸修复重金属污染土壤及环境风险削减评估

王贵胤^{1,2*}, 张世熔^{1,2}, 吴晓宇¹, 李 论¹, 郭其其¹, 李 森³, 徐小逊¹, 李 婷⁴ (1.四川农业大学环境学院, 四川 成都 611130; 2.四川省土壤环境保护重点实验室, 四川 成都 611130; 3.四川省自然资源科学研究院, 四川 成都 610015; 4.四川农业大学资源学院, 四川 成都 611130)

摘要: 以亚氨基二琥珀酸(ISA)为洗脱剂,考察 ISA 投加量、洗脱液 pH 值、反应时间和土液比对 Cd、Pb 和 Zn 去除率影响,通过 Box-Behnken 多因素设计法优化最佳洗脱条件,并采用涵盖土壤重金属残留量、浸出浓度和毒性的综合环境风险法评估修复效果.结果表明,ISA 对 Cd、Pb 和 Zn 去除率随其浓度增加而增加;ISA 浓度为 50mmol/L 时,对矿山污染土壤中 Cd、Pb 和 Zn 去除率达到 11.83%、34.26%和 20.96%;对污染农田土壤中 Cd、Pb 和 Zn 去除率达到 48.89%、57.08%和 81.80%.增加反应时间和洗脱液酸性有助于提高 ISA 对 Cd、Pb 和 Zn 去除率.随土液比减低,Cd、Pb 和 Zn 去除率呈上升趋势. ISA 去除 Cd、Pb 和 Zn 最佳条件为:ISA 浓度 70mmol/L、洗脱液 pH4.0 和反应时间 120min,预测矿山土壤和污染农田土壤中 Cd、Pb 和 Zn 总去除率最大分别为 32.58%和 93.16%.ISA 大幅度降低水溶态、可交换态和碳酸盐结合态 Cd、Pb 和 Zn 残留量,从而削减矿山土壤和污染农田土壤中 Cd、Pb 和 Zn 总环境风险达 50.81%和 87.13%.亚氨基二琥珀酸可有效去除污染土壤中重金属并降低残留重金属的环境风险,是一种潜在材料可用于土壤重金属污染修复.

关键词: 土壤重金属污染; 响应面优化; 亚氨基二琥珀酸; 环境风险; 浸出毒性

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)10-4468-11

Remediation of heavy metal contaminated soil by iminodisuccinic acid and assessment of environmental risk reduction. WANG Gui-yin^{1,2*}, ZHANG Shi-rong^{1,2}, WU Xiao-yu¹, LI Lun¹, GUO Qi-qi¹, LI Sen³, XU Xiao-xun¹, LI Ting⁴ (1.College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2.Key Laboratory of Soil Environment Protection of Sichuan Province, Chengdu 611130, China; 3.Sichuan Provincial Institute of Natural Resource Sciences, Chengdu 610015, China; 4.College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China). *China Environmental Science*, 2020,40(10): 4468~4478

Abstract: Iminodisuccinic acid (ISA) was used as a washing agent to remove Cd, Pb, and Zn from polluted soil under the action of ISA concentration, pH, washing time, and soil-liquid ratio. A three-factor and three-level optimization model based on the Box-Behnken design method were established to determine the optimum washing conditions. The comprehensive environmental risk method involving the residual content, leaching concentration, and toxicity of heavy metals in soil was used to evaluate the washing remediation performance. Cd, Pb and Zn removal efficiencies increased with the increase of ISA concentration. They reached 11.83%, 34.26%, and 20.96% in mine soil and 48.89%, 57.08%, and 81.80% in polluted farmland soil, respectively, at the ISA concentration of 50mmol/L. By increasing contact time and the acidity of the washing solution, the Cd, Pb and Zn removal efficiencies were improved. They increased as the soil-liquid ratio decrease. The predicted maximum total removal rates of heavy metal in mine soil and contaminated farmland soil reached 32.58% and 93.16%, respectively, under the optimized conditions of ISA concentration of 70mmol/L, pH of 4.0, and reaction time of 120min. Under this condition, the surplus of heavy metal in the water-soluble, exchangeable, and carbonate bounding states decreased significantly, thus reducing the total environmental risks of heavy metal in mine soil and contaminated farmland soil by 50.81% and 87.13%. Iminodisuccinic acid could effectively remove heavy metals from contaminated soil and reduce the environmental risks of residual heavy metals and is a potential material for remediation of heavy metal-contaminated soil.

Key words: heavy metal-contaminated soil; response surface optimization; iminodisuccinic acid; environmental risks; leaching toxicity

土壤重金属污染已成为当今全球范围内最严重的环境问题之一^[1-3].目前,重金属污染土壤修复技术主要有电动修复、稳定/固定化、土壤淋洗、热解吸和植物修复等^[4-6].其中,土壤淋洗技术因其修复效率高、周期短、处理容量大、操作灵活等优势,适用于污染集中和严重的区域,成为环境修复领域热点

技术之一^[1,2,7-10].

人工螯合剂如乙二胺四乙酸(EDTA)可在较宽

收稿日期: 2020-03-02

基金项目: 四川省国际科技创新合作/港澳台科技创新合作项目(2020YFH0159);四川省重点研发项目(2019YFN0020)

* 责任作者, 讲师, wangguiyin@sicau.edu.cn

pH 值范围内与重金属离子形成稳定的络合物,而广泛地应用于土壤淋洗修复中^[4,11-12],但 EDTA 在土壤中残留时间长、难生物降解,不利于修复土壤生态功能的恢复与后续再利用^[1,2,9,13]。生物可降解螯合剂如亚氨基二琥珀酸(ISA)是一种绿色的氨基多羧酸类螯合剂^[14],7d 可降解 80%^[15-16];它的生产过程不产生任何废液和废气^[3];ISA 不仅可生物降解,而且无毒^[17]。同时,ISA 与 EDTA 具有同等相当的螯合能力^[18]。螯合剂施用会改变土壤重金属赋存形态,从而改变生物毒性。重金属在土壤中的环境风险不仅取决于它们残留量,也与形态、自身生理毒性及生物可利用性密切相关^[19-20]。目前多数研究集中在洗脱剂筛选^[1,21]、去除因素^[22]、洗脱动力学特征^[7,23]和洗脱效率强化技术^[4,19-20]等方面探讨。很少关注洗脱剂对土壤重金属环境风险的削减效果。此外,重金属从土壤颗粒解吸是一个复杂过程,传统单因素实验并不能够弄清各洗脱因素间交互作用是如何影响重金属去除^[2,24]。

本研究以 Cd、Pb 和 Zn 多金属污染土壤为供试对象,考察 ISA 对土壤重金属的去除及其影响因素,采用响应面法优化洗脱工艺的关键参数,构建涵盖土壤重金属残留量、浸出浓度和毒性的环境风险评价方法,揭示 ISA 洗脱前后土壤重金属化学形态和环境风险削减率的变化,旨在为利用生物可降解螯合剂快速修复重金属污染土壤和风险管控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

表 1 供试土壤基础理化性质

Table 1 The physicochemical properties of tested soil

性质	矿山土壤	污染农田土壤
pH 值	6.30	7.07
砂粒(%)	52.2	65.2
黏粒(%)	7.5	16.7
粉粒(%)	40.3	18.1
阳离子交换量(cmol/kg)	13.21	18.12
有机碳(g/kg)	19.20	23.94
全氮(g/kg)	1.20	1.51
Cd (mg/kg)	18	43
Pb(mg/kg)	1221	232
Zn(mg/kg)	2648	1286

采用不同污染来源及污染程度的矿山土壤和

污染农田土壤为供试土壤。前者采自四川省汉源唐家铅锌矿区 100m 范围内农田(29°24'N,102°39'E),土壤类型为黄棕壤。后者采集自距四川省彭州某电镀厂 50m 范围内农田(30°59'N,102°57'E),土壤类型为水稻土。采样层为 0~20cm,采集样品剔除杂物后自然风干,研磨过 10 目尼龙网筛后储存备用。供试土壤基本理化性质见表 1。

亚氨基二琥珀酸(CAS 号:131669-35-7)购自 Lanxess(上海)有限公司,密度(20℃)1.68g/cm³,固体含量约 34%。

1.2 实验设计

取污染土壤 10.00g 于 500mL 酸浸泡过夜的塑料瓶中,按照设计土液比加入洗脱液(预先加入 0.05~0.10mL 200mg/L NaN₃ 防止生物降解),洗脱液 pH 值通过 0.1mol/L HNO₃ 和 0.1mol/L NaOH 调节,盖紧瓶盖。将塑料瓶放入恒温振荡器中(ZQPL-200,天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司)在 25℃下按预设的时间连续振荡,速度为 180r/min。随后将洗脱液用 0.45μm 微孔滤膜过滤,滤液中重金属含量采用原子吸收光谱仪(AAS,M6,赛默飞世尔科技(中国)有限公司)测定。考察 ISA 投加量(0~100mmol/L)、pH(3.0~9.0)、反应时间(10~720min)和土液比(2.5: 1~20:1)对 Cd、Pb 和 Zn 去除效果的影响。每处理设置 4 次重复。各影响因素下设置去离子水为对照。

在单因素实验基础上,进一步以 ISA 浓度(X_1)、洗脱液 pH(X_2)和反应时间(X_3)为主要考察因素,每个因素设置 3 个水平(表 2),采用响应面法(RSM)中 Box-Behnken 模型设计中心复合实验(BBD),总计 17 组实验。与正交和单因素实验相比, RSM 具有实验次数少、直观性强、准确率高和预测性好等优势^[24]。实验结果采用二阶模型(式 1)对变量的响应行为进行拟合:

$$Y = \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \beta_0 \quad (1)$$

式中:Y 为响应值; β_0 为截距项; β_i 、 β_{ii} 和 β_{ij} 分别为线性系数、平方项系数和交互项系数。

1.3 重金属含量、浸出浓度及化学形态分析

土壤样品采用 GHZ-16 高通量智能微波消解仪(北京国环高科自动化技术研究院)消解后,用 AAS 测定 Cd、Pb 和 Zn 含量。为了评估修复前后污染土

壤中 Cd、Pb 和 Zn 元素浸出性能,采用毒性浸出实验(TCLP)评价 ISA 修复土壤后的生态风险.TCLP 法提取步骤如下^[25]:准确称取 1.00g 土壤样品,按照土液比 1:20 加入浸提剂(5.70mL 冰醋酸溶于 500mL 蒸馏水中并用 1.00mol/LNaOH 调节至 pH 值 4.93±0.05),随后以 30r/min 速率于室温下震荡 18h, 5000r/min 离心 5min,过滤.TCLP 提取液中的 Cd、Pb 和 Zn 的含量用 AAS 测定.

采用改进 Tessier 法测定矿山土壤和污染农田土壤在最优条件洗脱前后 Cd、Pb 和 Zn 化学形态^[26],称取 1.00g 土样放入 100mL 离心管中,将重金属形态分为水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁/锰结合态、有机结合态和残渣态等 6 种形态,采用 AAS 测定不同形态 Cd、Pb 和 Zn 的质量浓度.

表 2 BBD 设计因素与水平表

Table 2 Experimental range and level of independent variables

因素	编码	水平		
		-1	0	+1
ISA 浓度(mmol/L)	X_1	20	50	80
pH 值	X_2	4	5	6
反应时间(min)	X_3	30	90	150

1.4 环境风险

修复后土壤的潜在生态风险不仅取决于重金属残留量,也受其生物有效性和生理毒性的影响.构建修复前后土壤的环境风险削减率(%).采用洗脱前后土壤中重金属环境风险指数差值与修复前土壤重金属环境风险指数的比值确定^[20],计算式如下:

$$\beta = (E_{r0}^i - E_{rw}^i) \times 100\% / E_{r0}^i \quad (2)$$

$$\beta_{\text{总}} = (MRI_0 - MRI_w) \times 100\% / MRI_0 \quad (3)$$

式中: β 表示不同重金属的潜在环境风险削减率(%); E_{r0}^i 和 E_{rw}^i 分别为修复前和修复后第 i 种重金属的改进潜在生态风险系数,无量纲; $\beta_{\text{总}}$ 表示总重金属潜在环境风险削减率(%); MRI_0 和 MRI_w 分别为修复前和修复后土壤改进潜在生态风险综合指数,无量纲.

土壤重金属生态风险性常采用潜在生态风险指数(RI)^[27].

$$RI = \sum_i E_r^i = \sum_i T_r^i \times C_r^i = \sum_i T_r^i \times \frac{C_i}{C_n^i} \quad (4)$$

式中: E_r^i 为第 i 种重金属的潜在生态风险系数,无量

纲; T_r^i 为毒性响应系数, Cd 为 30、Pb 为 5、Zn 为 1; C_r^i 为单一污染物污染指数,无量纲; C_i 为土壤中重金属的实际浓度, mg/kg; C_n^i 为重金属阈值, Cd 为 0.3mg/kg, Pb 为 90mg/kg, Zn 为 200mg/kg^[28].

但该指数仅仅考虑了重金属总量及毒性,却忽略了重金属生物有效性的影响^[19-20].因此在 RI 的基础上加入重金属浸出浓度,反映它们的生物有效性,构建改进的环境风险评价指数(简称 MRI),其计算公式如下所示:

$$MRI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_i}{C_n^i} \times P_i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_i}{C_n^i} \times \frac{C_T^i \times V_T^i}{C_i \times m} \quad (5)$$

式中: E_r^i 修正的潜在生态风险指数,无量纲; P_i 为土壤中 TCLP 法可浸出重金属比例,%; C_T^i 为土壤中第 i 种重金属的 TCLP 浸出浓度, mg/L; V_T^i 为测定 TCLP 浸出体积, L; m 土壤质量, kg.

1.5 质量保证与数据处理

土壤标准物质(GBW07405)用来进行整个分析过程中的质量控制,其 Cd、Pb 和 Zn 回收率在 96%~105%.样品重复样($n=4$)中 Cd、Pb 和 Zn 含量相对标准偏差(RSD)均 $\leq 5\%$.实验过程所用器皿均在 20% HNO_3 中浸泡过夜.各影响因素下 ISA 对单一重金属去除率 $R(\%)$ 和优化实验中各因素交互作用下对土壤总重金属(Cd、Pb 和 Zn)去除率 $R_{Cd+Pb+Zn}(\%)$ 计算如下:

$$R = (C_{\text{溶液}} \times V) \times 100\% / M \times C_{\text{总}} \quad (6)$$

$$R_{Cd+Pb+Zn} = (C_{Cd} + C_{Pb} + C_{Zn}) \times V \times 100\% / M \times (C_{Cd} + C_{Pb} + C_{Zn}) \quad (7)$$

式中: $C_{\text{溶液}}$ 为洗脱液中某重金属离子的含量, mg/L; V 为洗脱剂体积, L; M 洗脱土壤质量, kg; $C_{\text{总}}$ 是土壤中某重金属总, mg/kg.

ISA 对 Cd、Pb 和 Zn 在不同因素间差异采用 SPSS 22.0 (SPSS Institute Inc., Chicago, USA) 进行单因素方差分析,各处理间多重比较用新复极差法 (Duncan) $P < 0.05$ 水平上进行. RSM 分析应用数理统计软件 Design Expert 8.0 (Version 8.0.7, Stat. Ease, Inc, USA) 进行.所有统计图使用 Origin 9.1 (OriginLab, Northampton, MA, USA) 软件制作.

2 结果与讨论

2.1 ISA 对土壤 Cd、Pb 和 Zn 去除效率的影响

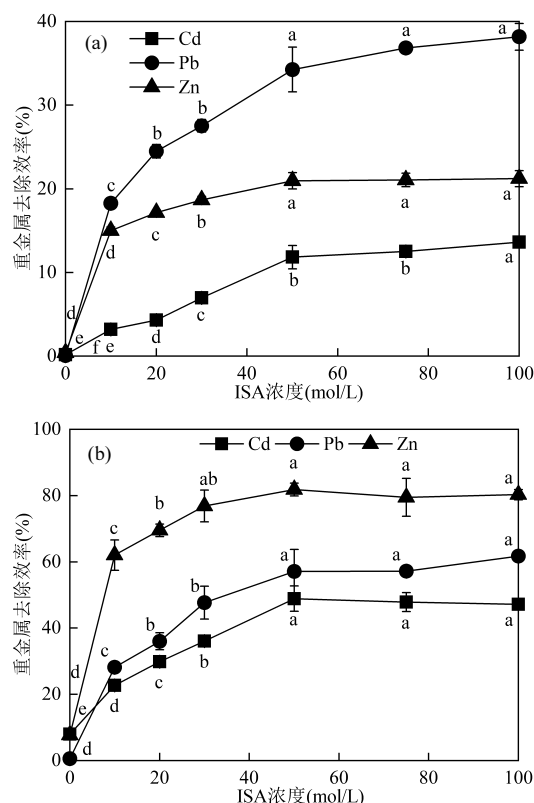


图1 亚氨基二琥珀酸初始浓度对矿山土壤(a)和污染农田土壤(b)中 Cd、Pb 和 Zn 去除率的影响

Fig.1 Effects of initial concentrations of iminodisuccinic acid solution on Cd, Pb, and Zn removal from mine soil (a) and polluted farmland soil (b)

洗脱液初始 pH5.0,反应时间 60min,土液比 1:10.不同小写字母表示通过单因素方差分析和 Duncan 检验,重金属去除率在 5%水平上各浓度间的显著性差异($P<0.05$)

2.1.1 ISA 投加浓度对土壤 Cd、Pb 和 Zn 去除效率的影响 洗脱剂浓度越高,土壤中重金属和洗脱剂的络合机会越大、结合率就越高,重金属去除率也就越高^[8,10].由图 1 可知,两种土壤 Cd、Pb 和 Zn 去除率均随 ISA 浓度增加而逐渐上升,并最终趋于稳定.当 ISA 浓度 $\leq 50\text{mmol/L}$,它们的去除率随 ISA 浓度上升而显著增加($P<0.05$).洗脱剂浓度上升,单位质量污染土壤接触洗脱剂的机率也增加,相应重金属洗脱能力增强^[7,29].增加洗脱剂用量有利于重金属去除,这种随洗脱剂浓度增加重金属去除率增加的协同效应是一个普遍现象^[6,24,30].ISA 浓度为 50mmol/L 时,它对矿山污染土壤 Cd、Pb 和 Zn 去除率达 11.83%、34.26%和 20.96%;对污染农田土壤 Cd、Pb 和 Zn 去除率达 48.89%、57.08%和 81.80%.ISA 浓度继续增至 100mmol/L ,Cd、Pb 和 Zn 去除率增加变缓($P>0.05$)并趋于平稳且变化率不超过 5%.土壤中重金属形态也

与其去除率密切相关,当易提取形态重金属被洗脱完,继续增加螯剂量并不能够明显改善其去除率.此外,土壤矿质组分如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 等均能与目标重金属离子竞争螯合剂上活性结合点位^[13,18,31],导致螯合剂去除重金属能力下降.

2.1.2 初始 ISA 溶液 pH 值对土壤 Cd、Pb 和 Zn 去除效率的影响 洗脱溶液 pH 值是土壤淋洗修复技术在实际工程中应用的一个关键工艺参数,它影响洗脱剂在溶液中的赋存形态、重金属离子与土壤胶体间的吸附-释放平衡和洗脱剂对金属离子的螯合能力等^[22-23].空白条件(DI water)和 50mmol/L 的 ISA 在不同 pH 值(3.0~9.0)下对污染土壤 Cd、Pb 和 Zn 清除性能的影响如图 2 所示.

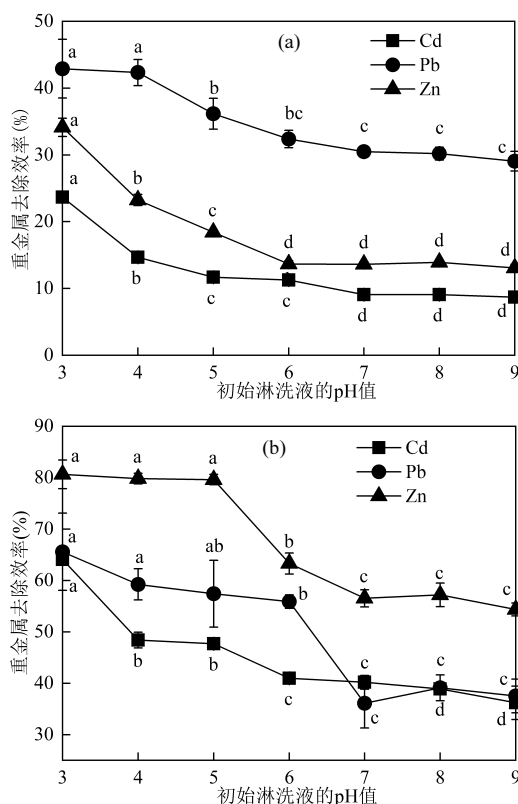


图2 初始淋洗溶液 pH 值对矿山土壤(a)和污染农田土壤(b)中 Cd、Pb 和 Zn 去除率的影响

Fig.2 Effects of initial pH of iminodisuccinic acid solution on Cd, Pb, and Zn removal from mine soil (a) and polluted farmland soil (b)

ISA 初始浓度 50mmol/L ,淋洗时间 60min,土液比 1:10

在空白条件下即不加 ISA 时,不同 pH 值去离子水对矿山污染土壤($<5\%$)和污染农田土壤($<20\%$)中 Cd、Pb 和 Zn 去除率均较低.ISA 加入明显增强 Cd、Pb 和 Zn 洗脱能力且随 pH 值增加逐渐降低并趋于

稳定.当 ISA 的 pH 值为 3.0 时,它对 Cd、Pb 和 Zn 提取能力最高,矿山土壤中 23.66% 的 Cd、42.91% 的 Pb 和 34.13% 的 Zn 可被去除;此时,污染农田土壤中 Cd、Pb 和 Zn 去除率分别为 64.09%、65.59 和 80.65%.Cd、Pb 和 Zn 去除率随洗脱液 pH 值增加至 5.0 而显著下降($P<0.05$),在 pH 值 5.0~7.0 时降低缓慢,随 pH 值增加至 9.0 时趋于平缓($P>0.05$).低 pH 值时,ISA 质子化(H^+)严重导致溶液中羧基、羟基大部分发生解离而促进与氧化物/氢氧化物相结合的重金属溶解而释放^[1,4];比 H^+ 弱的竞争性离子也可通过置换作用使重金属离子洗出^[8-9].此外,pH 值降低后, H^+ 浓度增加致使土壤颗粒表面带正电,降低土壤胶体对重金属离子吸附力. pH 值上升后溶液中 H^+ 减少,重金属去除能力仅仅依赖于洗脱剂酸根离子络合^[6],且在碱性时,重金属离子可能发生沉淀而限制去除^[23].随 pH 值升高重金属离子发生水解作用而导致重金属离子在氧化物表面的专性吸附增强,洗脱剂活化重金属离子的能力降低而抑制其去除^[2].

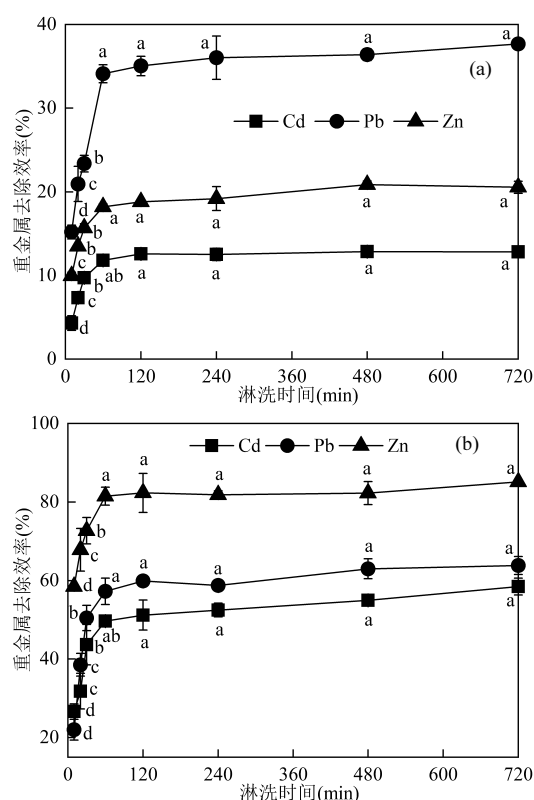


图3 反应时间对矿山土壤(a)和污染农田土壤(b)中 Cd、Pb 和 Zn 去除率的影响

Fig.3 Effects of washing time on Cd, Pb, and Zn removal from mine soil (a) and polluted farmland soil (b)

ISA 初始浓度 50mmol/L,洗脱液初始 pH 值 5.0,土液比 1:10

2.1.3 反应时间对土壤 Cd、Pb 和 Zn 去除效率的影响 ISA 对矿山土壤和污染农田土壤中 Cd、Pb 和 Zn 去除率随反应时间延长呈先增加后趋于稳定(图 3).洗脱初始阶段(10~120min),随接触时间增加土壤 Cd、Pb 和 Zn 去除率显著上升($P<0.05$),继续增加接触时间,去除率增幅明显降低.这与 Suanon 等^[26]和徐小逊等^[32]报道结果类似.在洗脱前期,外源洗脱剂加入致使体系中 H^+ 增加,且土壤颗粒表面大量弱结合态重金属与洗脱剂上活性功能基团迅速结合形成有机配体^[13-14],故去除速率相对较快.后期(>120min)由于洗脱剂与非目标金属离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等发生络合,导致洗脱剂上螯合活性位点被替代(占据)^[11,24,30],致使其络合重金属离子能力逐渐降低.但过长的反应时间可能导致已被置换络合进入洗脱溶液中的重金属离子重新吸附于土壤胶体上,同时耗费过多的能量.

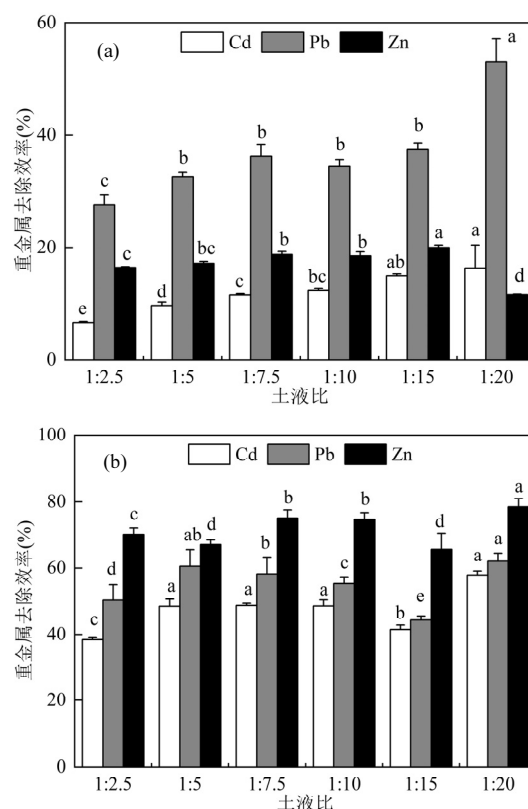


图4 土液比对矿山土壤(a)和污染农田土壤(b)中 Cd、Pb 和 Zn 去除率的影响

Fig.4 Effects of soil-liquid ratio on Cd, Pb, and Zn removal from mine soil (a) and polluted farmland soil (b)

ISA 初始浓度 50mmol/L,洗脱溶液 pH5.0,反应时间 60min

2.1.4 土液比对土壤 Cd、Pb 和 Zn 去除效率的影响 合适洗脱液用量即土液比关乎后续洗脱液

处理成本.土液比降低促进 ISA 对 3 种重金属洗脱,在土液比 1:20 时达到最大去除率.当土液比从 1:10 降低至 1:20 时,Cd、Pb 和 Zn 去除率增加均不足 10%(图 4).土壤中重金属从固相到溶液中传质需要经过以下动态过程:土壤固相土壤孔隙表面孔隙液液相表面洗脱液液相.高土液比即洗脱剂体积较低,一方面洗脱剂可与吸附到土壤颗粒上的重金属离子形成离子对,在土壤颗粒密集的情况下,洗脱液中有效活性螯合基团很难通过土壤颗粒之间的孔隙聚集到洗脱液中^[17,22],从而导致重金属的去除率较差;另一方面,可能由于洗脱剂体积较低致使络合重金属离子的洗脱剂总量不足导致洗脱能力较差^[6].降低固液比,洗脱剂体积较高,土壤颗粒分散较好,增大洗脱剂中活性功能基团对 Cd²⁺、Pb²⁺和 Zn²⁺容纳空间,使洗脱剂与它们结合的几率增大^[11,33].

2.2 ISA 去除土壤 Cd、Pb 和 Zn 过程的优化

2.2.1 ISA 去除土壤 Cd、Pb 和 Zn 效率与洗脱条件关系的拟合与优化 将 Cd、Pb 和 Zn 总去除率(表 3)导入 Design Expert 8.0 软件中,选择二次多项式模型(式 1)进行逐步回归拟合重金属总去除率与洗脱条件之间的关系,构建了矿山土壤[式(8)]和污染农田土壤[式(9)]中总重金属去除率与洗脱因子间关系方程如下:

$$Y=-3.77+0.77X_1+3.65X_2+0.09X_3-0.0322X_1X_2-0.0001X_1X_3-0.0052X_2X_3-0.0041X_1^2-0.4588X_2^2-0.0002X_3^2$$
(8)

$$Y=45.30+1.52X_1-1.40X_2+0.19X_3+0.0367X_1X_2-0.0003X_1X_3-0.0023X_2X_3-0.0122X_1^2-0.8350X_2^2-0.0007X_3^2$$
(9)

模型方差分析结果显示(表 4),模型 $F_{模型}>F_{(1,9)}=5.12$ 且 $P<0.001$,表明回归模型是极显著,模型的决定系数 R^2 均>0.95,暗示模型相关性好、可靠性强和可信度高^[2],可用于优化 ISA 去除重金属的洗脱条件.进一步,通过模型获得预测值与实验值基本吻合且各点分布于直线上或两侧,且残差与预测值关系是非对称、无规律分布于直线两侧(图 5),再次证实构建模型的拟合效果较好,模型有良好的预测性和稳定性^[19]. Cd、Pb 和 Zn 总去除率主要受 ISA 初始浓度调控,其对矿山土壤和污染农田土壤总重金属去除率的贡献率分别达到 63.79%和 56.35%(表 4).这是因为 ISA 加入提供充足与重金属螯合活性官能团.

表 3 不同洗脱处理条件下 Cd、Pb 和 Zn 总去除效率
Table 3 The total metal removal efficiencies (Cd+Pb+Zn) in different washing treatments

实验编号	ISA 浓度 (mmol/L)	pH 值	反应时间 (min)	总去除率(%)	
				矿山土壤	污染农田土壤
1	20	4.00	90	18.14±0.24h	65.87±1.00g
2	80	4.00	90	32.58±0.22a	88.79±0.33a
3	20	6.00	90	14.29±0.54i	48.64±0.68i
4	50	6.00	90	24.87±0.36e	75.97±1.57e
5	20	5.00	30	15.66±1.25i	48.56±1.78i
6	80	5.00	30	26.47±0.41d	79.69±0.21d
7	20	5.00	150	17.97±1.14h	57.85±0.47h
8	80	5.00	150	28.19±0.87c	86.75±0.73ab
9	50	4.00	30	27.04±0.56d	85.87±0.45b
10	50	6.00	30	21.39±0.77g	68.69±2.79f
11	50	4.00	150	29.76±0.24b	88.29±1.16a
12	50	6.00	150	22.87±0.46f	70.57±1.59f
13 ^C	50	5.00	90	26.49±0.31d	82.12±0.56c
14 ^C	50	5.00	90	26.56±0.34d	80.76±1.59cd
15 ^C	50	5.00	90	26.97±0.49d	81.52±1.66cd
16 ^C	50	5.00	90	26.36±0.88d	81.63±0.45cd
17 ^C	50	5.00	90	26.52±0.69d	82.12±0.76c

注:C表示中心点;数值表示平均值与标准差(n=4);同列不同小写字母表示不同处理通过单因素方差分析和Duncan检验总重金属去除率在5%水平上显著性差异.

2.2.2 ISA 各洗脱条件间的互作响应面分析 在其它条件取中值条件下(ISA 浓度 50mmol/L,洗脱液 pH 值 5.0,反应时间为 90min),不同洗脱条件变化对 Cd、Pb 和 Zn 总去除率的三维响应曲面图如图 6 所示.

在反应时间为 90min 条件下,ISA 浓度与洗脱液 pH 值对总重金属去除率影响的交互效应不显著($P>0.05$).沿着 ISA 浓度向峰值方向移动,其等高线的密度程度高于沿洗脱液 pH 值方向.沿洗脱液 pH 值方向,曲面坡度随其增加而变平缓,影响并不明显.可见,相对于洗脱液 pH 值,ISA 浓度对污染土壤中 Cd、Pb 和 Zn 去除影响更为显著.增加洗脱剂剂量、降低洗脱系统 pH 值有利于重金属的去除.增加 ISA 用量促进重金属离子-有机配体间的络合反应,且酸度增加反过来导致污染土壤中重金属化学键断裂所需能量的相应增加^[18].ISA 初始浓度与反应时间对 Cd、Pb 和 Zn 总去除率影响的交互作用显著($P<0.05$).洗脱剂初始浓度的响应曲面较反应时间的响应曲面更加陡峭,等高线的密度更密集.随着 ISA 浓度逐步增加,Cd、Pb 和 Zn 去除率呈现不断上升趋势且在 75mmol/L 附近达到峰值;当反应时间从 30min 提升为 150min,ISA 对矿山土壤中总重金属去除率

仅从 26.47% 上升到 28.19%。同样地,污染农田土壤中总重金属去除率增幅也不超过 20%。对于定量反应体系质子量一定时,更高洗脱剂浓度将为反应系统提供更多的活性络合基团,增加与土壤颗粒表面重金属络合位点结合机会,且反应时间增加提供更多能量,促进重金属与土壤颗粒间解离^[34]。洗脱液 pH 值与反应时间的交互效应不显著($P>0.05$),但洗脱液 pH 比反应时间对 Cd、Pb 和 Zn 去除影响较大。在反应时间 30~150min 范围内时,随着洗脱液 pH 值增加,Cd、Pb 和 Zn 去除率急剧降低,且在 $4.0<\text{pH}$ 值 <5.0 范围降低最为明显。在去除重金属过程中,由反应能量、反应体系质子量及洗脱剂活性络合基团的数量共同产生驱动力,这种驱动力可以破坏重金属离子与土壤颗粒之间的绑定^[34]。3 种因子对 Cd、Pb 和 Zn 总去除率影响效应为 ISA 浓度 $>$ 洗脱液 pH 值 $>$ 反应时间。

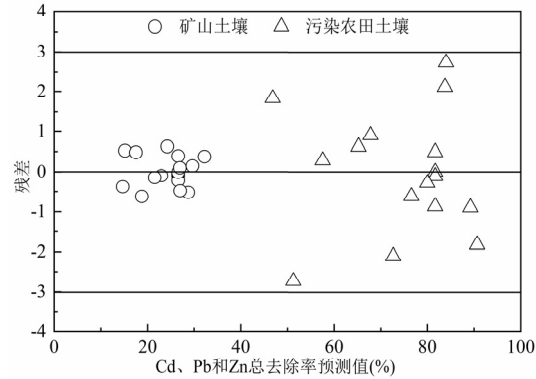
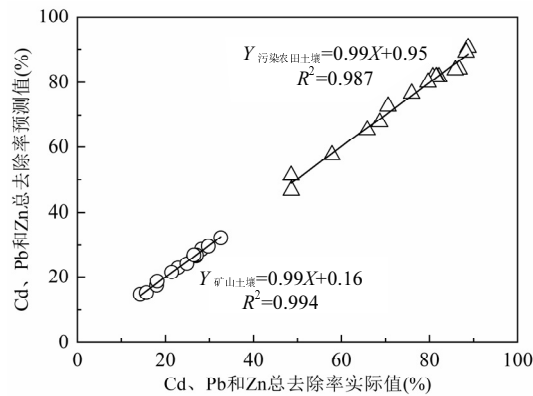


图 5 重金属总去除率实际值与预测值以及残差与预测值之间的分布关系

Fig.5 Correlation of actual and predicted values of response and plot of residuals versus the predicted values for metal removal from the mine and polluted farmland soils, respectively

2.2.3 ISA 洗脱最优条件的预测与验证 以 Cd、Pb 和 Zn 总去除率为响应值,利用 Design Expert 8.0.7 软件在实验因素水平范围内预测的最佳处理条件:ISA 浓度 70mmol/L、pH 值为 4.0 和反应时间为 120min 左右。在该条件下,矿山土壤和污染农田土壤中 Cd、Pb 和 Zn 总去除率最大分别为 32.58% 和 93.16%。为了验证上述拟合结果的可靠性,进行 4 组平行实验,实验值与预测值的偏差分别为 0.45% 和 5.72%,偏差较小,表明建的响应模型可靠,具有较高的模拟和预测能力,能够反映 ISA 洗脱条件和 Cd、Pb 和 Zn 去除率之间的关系。

表 4 亚氨基二琥珀酸优化去除土壤中重金属的方差分析

Table 4 Analysis of variance (ANOVA) for the optimal removal of heavy metals from soils by iminodosuccinic acid

因子项	自由度	平方和		均方		F 值		P 值	
		矿山土壤	污染农田土壤	矿山土壤	污染农田土壤	矿山土壤	污染农田土壤	矿山土壤	污染农田土壤
模型	9	413.24	2663.43	45.92	295.94	138.17	60.4	<0.0001**	<0.0001**
X_1	1	265.08	1520.21	265.08	1520.21	797.64	310.28	<0.0001**	<0.0001**
X_2	1	72.6	527.31	72.6	527.31	218.46	107.63	<0.0001**	<0.0001**
X_3	1	8.47	53.3	8.47	53.3	25.48	10.88	0.0015**	0.0131*
X_1X_2	1	3.72	4.86	3.72	4.86	11.21	0.99	0.0123*	0.3523
X_1X_3	1	0.09	1.24	0.09	1.24	0.26	0.25	0.6246	0.6299
X_2X_3	1	0.38	0.07	0.38	0.07	1.16	0.01	0.3178	0.9063
X_1^2	1	56.13	507.39	56.13	507.39	168.91	103.56	<0.0001**	<0.0001**
X_2^2	1	0.89	2.94	0.89	2.94	2.67	0.6	0.1465	0.4642
X_3^2	1	3.09	25.07	3.09	25.07	9.29	5.12	0.0186*	0.0582
残差	7	2.33	34.3	0.33	4.9				
失拟度	3	2.11	33.05	0.7	11.02	13.26	35.27	0.0152*	0.0025*
纯误差	4	0.21	1.25	0.05	0.31				
总和	16	415.57	2697.72						
R^2		0.9944	0.9873						
R^2_{adj}		0.9872	0.9709						
变异系数(%)		2.38	2.95						
信噪比		39.67	25.8						

注: X_1 、 X_2 和 X_3 为亚氨基二琥珀酸浓度(mmol/L),洗脱液 pH 值和反应时间(min);*显著性差异($P<0.05$),**极显著差异($P<0.001$)。

2.3 ISA 洗脱前后土壤 Cd、Pb 和 Zn 化学形态变化分析

将原始土壤和最优条件洗脱后土壤采用改进 Tessier 法进行重金属化学形态分析(图 7).结果表明,洗脱前矿山土壤中 Cd 以残渣态(34.33%)、碳酸盐结合态(29.33%)和可交换态(23.43%)为主;Pb 以碳酸盐结合态

(41.41%)及残渣态(27.42%)为主;58.13%的 Zn 分布在残渣态中,碳酸盐结合态次之(26.62%).原始污染农田土壤中 Cd 也以残渣态(31.43%)、碳酸盐结合态(17.78%)和可交换态(40.08%)为主;Pb 以碳酸盐结合态和残渣态为主,累计占比 68.83%;Zn 以残渣态(33.57%)、碳酸盐结合态(26.78%)和有机结合态(21.51%)为主.

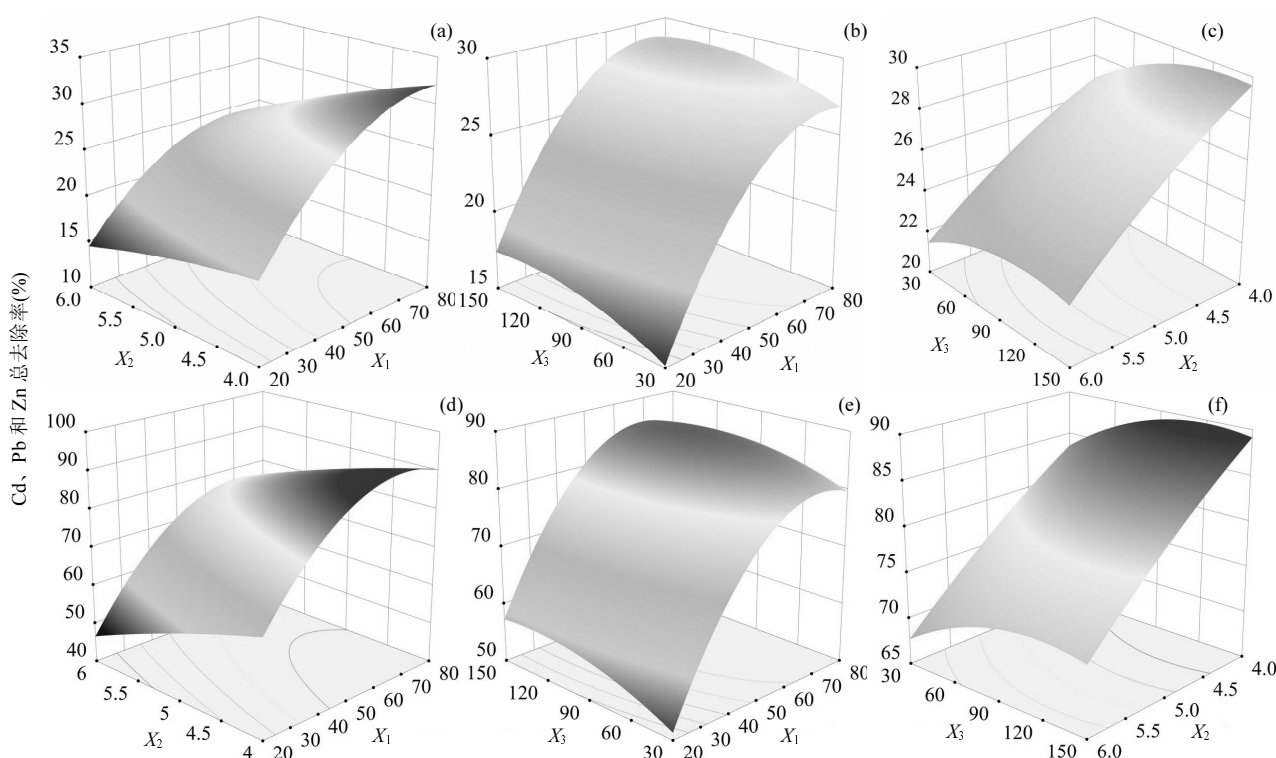


图 6 不同洗脱因子对矿山土壤(a~c)和污染农田土壤(d~f)中重金属总去除率的三维响应曲面图

Fig.6 Three-dimensional response surface plot for total metal removal efficiency from mine soil (a~c) and polluted farmland soil (d~f) under different washing factors

X_1 为亚氨基二琥珀酸初始浓度, X_2 为初始洗脱液 pH 值, X_3 为反应时间

经过 ISA 洗脱后,土壤中 Cd、Pb 和 Zn 各形态组分发生改变和再分配现象.洗脱后污染农田土壤中 Cd 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态和有机结合态由洗脱前 16.68,7.40,1.88,1.80mg/kg 分别降至 6.23,3.09,0.37,0.64mg/kg;Pb 去除形态主要是碳酸盐结合态、铁锰结合态、有机结合态和残渣态;除残渣态外,其余形态 Zn 均不同程度被去除.与污染农田土壤相似,矿山土壤中 Cd 主要去除形态为碳酸盐结合态(44.72%)、铁锰结合态(31.66%)和有机结合态(46.01%);与 Cd 类似,碳酸盐结合态、铁锰结合态和有机结合态 Pb 含量下降了 41.69%~53.79%;水溶态、可交换态和碳酸盐结合态的 Zn 由洗脱前 5.84,20.98,

741.09mg/kg 分别降至 2.00,5.72,325.74mg/kg,去除率超过 55%. ISA 除对矿山土壤中残渣态的 Pb 和 Zn 去除率较低外,对其余形态的重金属均有较好的去除能力,这与溶解性有机质^[6,23]、N,N'-乙二胺二琥珀酸^[14]、谷氨酸二乙酸四钠^[26]和 N-十二酰基乙二胺三乙酸钠盐^[13]去除土壤中重金属形态的变化一致.洗脱后土壤中结合较弱、易迁移转化、易被生物利用的活性态(水溶态、可交换态和碳酸盐结合态)Cd、Pb 和 Zn 均大幅降低,而不易被生物利用且不易迁移转化的铁锰氧化物结合态、活性较差的有机结合态及不能被生物利用的残余态均有不同程度的减少,表明在 ISA 洗脱后,土壤中易迁移且易释放的形态重金属所占比例减

少.因此, ISA 洗脱可有效降低污染土壤中重金属 对环境的潜在危害.

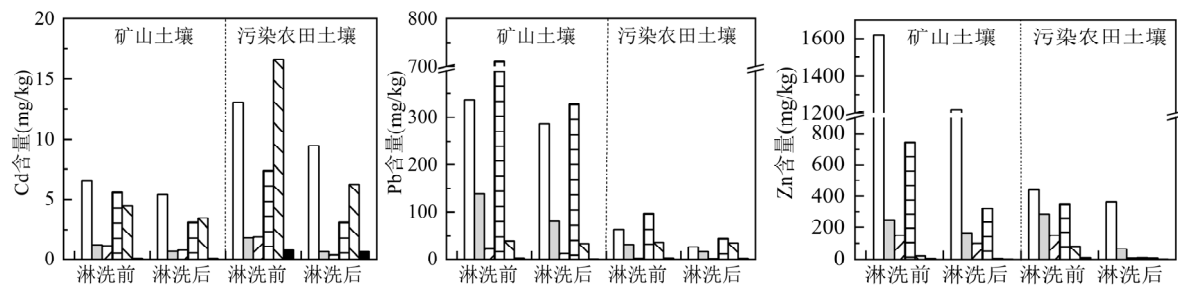


图 7 Cd、Pb 和 Zn 在 ISA 最佳洗脱条件前后的形态变化

Fig.7 Chemical forms of Cd, Pb, and Zn from polluted soils before and after washing with ISA under the optimal conditions

□ 残渣态 ▨ 有机结合态 ▩ 铁/锰结合态 ▪ 碳酸盐结合态 ▫ 可交换态 ■ 水溶态

表 5 ISA 去除 Cd、Pb 和 Zn 的优化与验证

Table 5 Optimization and verification of washing parameters of ISA for the removal of Cd, Pb and Zn

土壤	优化条件			预测值 (%)	满意度函数值	95%置信区间 (%)	95%预测区间 (%)	相对误差 (%)
	洗脱剂浓度(mmol/L)	pH 值	反应时间 (min)					
矿山土壤	73.19	4	126.58	32.58	0.79	31.38~33.92	30.79~34	0.45
污染农田土壤	66.96	4	119.51	93.16	0.87	89.45~96.88	86.75~99.58	5.72

2.4 ISA 洗脱土壤的环境风险削减率

表 6 亚氨基二琥珀酸洗脱前后土壤环境风险消减率

Table 6 Reduction rates of heavy metal before and after washing with iminodisuccinic acid

土壤	指标	初始土壤	ISA 洗脱土壤
矿山土壤	E_r^{Cd}	2506.1±109.23a	1239.62±56.32b
	E_r^{Pb}	94.62±12.28a	37.94±7.32b
	E_r^{Zn}	14.69±1.34a	8.84±2.81b
	MRI	2615.41±121.21a	1286.4±61.92c
	$\beta_{Cd}(\%)$		50.54±1.62
	$\beta_{Pb}(\%)$		59.90±0.92
	$\beta_{Zn}(\%)$		39.79±0.72
	$\beta_{\Sigma}(\%)$		50.81±1.82
污染农田土壤	E_r^{Cd}	5651.56±301.23a	720.21±37.43b
	E_r^{Pb}	17.65±1.92a	6.97±1.02b
	E_r^{Zn}	7.52±0.92a	3.46±0.52b
	MRI	5676.73±343.22a	730.65±43.82b
	$\beta_{Cd}(\%)$		87.26±0.93
	$\beta_{Pb}(\%)$		60.48±1.73
	$\beta_{Zn}(\%)$		53.94±2.73
	$\beta_{\Sigma}(\%)$		87.13±0.82

注:同一行不同小写字母表示不同处理通过单因素方差分析和 Duncan 检验在5%水平上显著性差异.

ISA 洗脱后残留重金属的环境风险见表 6. 洗脱前 2 种污染土壤中的 Cd 风险指数最大,属于极高生态风险($E_r^{Cd}>320$);而 Zn 属于轻微生态风险($E_r^{Zn}<40$). ISA 洗脱后,矿山土壤的 E_r^{Cd} 降低显著

($P<0.05$), E_r^{Pb} 和 E_r^{Zn} 均小于 40,表明修复后土壤中 Pb 和 Zn 仅存在轻微生态风险^[36-37].污染农田土壤洗脱后 Cd、Pb 和 Zn 的生态风险指数变化与矿山土壤类似,但两种土壤修复后 E_r^{Cd} 仍然高于 320,属于极高生态风险.因此,修复后土壤中残留 Cd 生态风险性仍需高度重视.基于改进生态风险指数,计算了 ISA 洗脱土壤前后的环境风险消减率.矿山土壤中 Cd、Pb 和 Zn 总环境风险削减率为 50.81%,污染农田土壤中为 87.13%.Oh 等^[38]指出,0.1mol/L HCl、0.1mol/L HNO₃ 和 0.1mol/L EDTA 洗脱污染土壤后危害指数 (HI) 减低 40%~70%,但土壤仍存在潜在的致癌风险,需进一步处理. ISA 能够有效提取污染土壤中 Cd、Pb 和 Zn,它通过降低重金属的可浸出性,从而降低重金属的减潜在生态环境风险.

3 结论

3.1 当 ISA 浓度≤50mmol/L,Cd、Pb 和 Zn 去除率随 ISA 浓度上升而显著增加($P<0.05$),继续增加 ISA 浓度至 100mmol/L,Cd、Pb 和 Zn 去除率增加变缓($P>0.05$).洗脱液 pH 值是影响重金属去除效果的关键因素.在溶液 pH 为 3.0 时, ISA 对 Cd、Pb 和 Zn 提取能力最高;随着洗脱液 pH 值增加至 5.0 时,它的提取能力显著下降($P<0.05$),在 pH 值为 5.0~7.0

时缓慢降低,继续提高 pH 值至 9.0 时趋于平缓 ($P>0.05$)。ISA 对污染土壤中 Cd、Pb 和 Zn 去除率随反应时间延长先增加后趋于平稳,去除分为快、慢两个阶段,10~120min 内为快速去除阶段,120min 后慢速去除阶段。降低土液比有利于 ISA 对 Cd、Pb 和 Zn 去除。

3.2 基于 Box-Behnken 设计方法建立的响应面优化模型对 ISA 去除 Cd、Pb 和 Zn 进行预测模拟。得到响应面优化的最佳条件为: ISA 浓度 70mmol/L、洗脱液 pH4.0 和反应时间 120min,预测矿山土壤和污染农田土壤中 Cd、Pb 和 Zn 总去除率最大分别为 32.58%和 93.16%。

3.3 ISA 洗脱去除土壤中大部分水溶态、可交换态和碳酸盐结合态的重金属,部分铁锰氧化物结合态重金属也被去除且还可少量去除残渣态重金属,表明 ISA 洗脱明显降低重金属的环境风险性和生物有效性。矿山土壤中 Cd、Pb 和 Zn 总环境风险削减率为 50.81%,污染农田土壤中为 87.13%。

参考文献:

- [1] Dolev N, Katz Z, Ludmer Z, et al. Natural amino acids as potential chelators for soil remediation [J]. *Environmental Research*, 2020, 183:109140.
- [2] Feng W, Zhang S, Zhong Q, 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*, 2020,381:120997.
- [3] Wang G, Zhang S, Qinmei Z, et al. Feasibility of Chinese cabbage (*Brassica bara*) and lettuce (*Lactuca sativa*) cultivation in heavily metals contaminated soil after washing with biodegradable chelators [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018,197:479-490.
- [4] 姚 苹,欣 郭,王亚婷,等.柠檬酸强化低浓度 EDTA 对成都平原农田土壤铅和镉的淋洗效率 [J]. *农业环境科学学报*, 2018,37(3): 448-455.
Yao P, Guo X, Wanf Y T, et al. Study on leaching of lead and cadmium in farmland soils by citric acid-enhanced low concentration EDTA in the Chengdu Plain [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018,37(3):448-455.
- [5] 胡远妹,周 俊,刘海龙,等.基于 Web of Science 对土壤重金属污染修复研究的计量分析 [J]. *土壤学报*, 2018,55(3):707-720.
Hu Y S, Zhou J, Liu H L, et al. Bibliometric analysis of studies on remediation of heavy metals contaminated soils based on Web of Science [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 55(3):707-720.
- [6] Yang T, Hodson M E. Investigating the use of synthetic humic-like acid as a soil washing treatment for metal contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,647:290-300.
- [7] Klik B, Kulikowska D, Gusiati Z M, et al. Washing agents from sewage sludge: Efficiency of Cd removal from highly contaminated soils and effect on soil organic balance [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020,20(1):284-296.
- [8] 戴世金,周紫薇,张子莎,等.餐厨垃圾有机酸发酵液淋洗去除土壤重金属 [J]. *环境工程学报*, 2019,13(2):381-388.
Dai S J, Zhou Z W, Zhang Z S, et al. Removal of heavy metals using organic acids fermentation liquid derived from food waste [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019,13(2):381-388.
- [9] 龚 伟,李美兰,李露露,等.苹果酸型端羧基超支化聚酯对矿区重金属污染土壤的淋洗效果 [J]. *功能材料*, 2019,50(10):10149-10155.
Gong W, Li M L, Li L L, et al. Effects of malic acidcarboxyl-terminated hyperbranched polyester washing agents for heavy metal removal from soil [J]. *Functional material*, 2019,50(10):10149-10155.
- [10] Xu X, Yang Y, Wang G, et al. Removal of heavy metals from industrial sludge with new plant-based washing agents [J]. *Chemosphere*, 2020,246:125816.
- [11] Wei M, Chen J, Wang X. 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*, 2016,156:252-261.
- [12] Wei H, Liu Y, Chao Y, et al. Recovery of the biological function of ethylenediaminetetraacetic acid- washed soils: Roles of environmental variations and microbes [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715:137032.
- [13] 乔洪涛,赵保卫,于雄胜. LED3A 土柱淋洗 Pb 与 Zn 污染砂土的效果 [J]. *环境科学研究*, 2019,32(2):324-332.
Qiao H T, Zhao B W, Yu X S. Column leaching of lead and zinc in sandy soil by LED3A [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(2):324-332.
- [14] Hasegawa H, Mamun M A A, Tsukagoshi Y, et al. Chelator-assisted washing for the extraction of lead, copper, and zinc from contaminated soils: A remediation approach [J]. *Applied Geochemistry*, 2019,109:104397.
- [15] Begum Z A, Rahman I M M, Hasegawa H. Complexation behavior of Sr^{II} and geochemically-related elements (Mg^{II}, Ca^{II}, Ba^{II}, and Y^{III}) with biodegradable aminopolycarboxylate chelators (GLDA and HIDS) [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017,242:1123-1130.
- [16] Sawai H, Rahman I M M, Lu C, et al. Extractive decontamination of cesium-containing soil using a biodegradable aminopolycarboxylate chelator [J]. *Microchemical Journal*, 2017,134:230-236.
- [17] Begum Z A, Rahman I M M, Ishii K, et al. Dynamics of Strontium and geochemically correlated elements in soil during washing remediation with eco-complaint chelators [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020,259:110018.
- [18] Wu Q, Duan G, Cui Y, et al. Removal of heavy metal species from industrial sludge with the aid of biodegradable iminodisuccinic acid as the chelating ligand [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015,22(2):1144-1150.
- [19] 苟志祥,姚静波,王明新,等.超声辅助 EDDS/EGTA 淋洗对土壤重金属形态、环境风险的影响及响应面优化 [J]. *环境科学学报*, 2018,38(7):2858-2867.
Xun Z X, Yao J B, Wang M X, et al. Effects of ultrasound-assisted EDDS /EGTA washing on specification and environmental of heavy

- metals in soil and optimization by response surface method [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 38(7):2858–2867.
- [20] 戴竹青, 谢明洋, 王明新, 等. 超声辅助乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸洗脱土壤重金属及环境风险削减评价 [J]. *环境化学*, 2019, 38(7): 1507–1517.
- Dai Z Q, Xie M Y, Wang X M, et al. Ultrasonic assisted ethylenebis(oxyethylenenitrilo) tetraacetic acid washing of heavy metal contaminated soil and assessment of environmental risk reduction [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(7):1507–1517.
- [21] 陈欣园, 仵彦卿. 不同化学淋洗剂对复合重金属污染土壤的修复机理 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10):2845–2854.
- Chen X Y, Wu Y Q. Remediation mechanism of multi-heavy metal contaminated soil by using different chemical washing agents [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(10):2845–2854.
- [22] Ferraro A, Fabbicino M, van Hullebusch E D, et al. Effect of soil/contamination characteristics and process operational conditions on aminopolycarboxylates enhanced soil washing for heavy metals removal: a review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2016, 15(1):111–145.
- [23] Kulikowska D, Klik B K, Gusiatin Z M, et al. Sewage sludge can provide a washing agent for remediation of soil from a metallurgical area [J]. *Catena*, 2019, 173:22–28.
- [24] Mu Azu N D, Haladu S A, Jarrah N, et al. Polyaspartate extraction of cadmium ions from contaminated soil: Evaluation and optimization using central composite design [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342:58–68.
- [25] Beiyuan J, Tsang D C W, Valix M, et al. Combined application of EDDS and EDTA for removal of potentially toxic elements under multiple soil washing schemes [J]. *Chemosphere*, 2018, 205:178–187.
- [26] Suanon F, Sun Q, Dimon B, et al. Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166:341–347.
- [27] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975–1001.
- [28] GB15168–2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 [S].
- GB15168–2018 Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land [S].
- [29] Piccolo A, Spaccini R, Martino A D, et al. Soil washing with solutions of humic substances from manure compost removes heavy metal contaminants as a function of humic molecular composition [J]. *Chemosphere*, 2019, 225:150–156.
- [30] 郭 伟, 张焕祯, 尹晓雪, 等. 有色金属冶炼厂镉污染土壤淋洗除镉 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(2):389–395.
- Guo W, Zhang H Z, Yin X X, et al. Cadmium removal from contaminated soil inside non-ferrous metal smelter by washing [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(2):389–395.
- [31] 张金永, 朱玉婷, 王明新, 等. 还原增溶强化 EGTA 修复重金属污染土壤 [J]. *环境科学*, 2020, 41(5):2390–2397.
- Zhang J Y, Zhu Y T, Wang M X, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil by EGTA enhanced with reduction solubilization [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5):2390–2397.
- [32] 徐小逊, 腾 艺, 杨 燕, 等. 4 种植物水浸提液对铅镉污染土壤的淋洗效果 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(8):1954–1962.
- Xu X X, Teng Y, Yang Y, et al. Washing removal of Pb and Cd from soil using four plant water extracts [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8):1954–1962.
- [33] Mukhopadhyay S, Mukherjee S, Hashim M A, et al. Application of colloidal gas aphyron suspensions produced from *Sapindus mukorossi* for arsenic removal from contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2015, 119:355–362.
- [34] Wang G, Zhang S, Li T, et al. Application of response surface methodology for the optimization of lead removal from contaminated soil using chelants [J]. *RSC Advances*, 2015, 5:58010.
- [35] Naoum C, Fatta D, Haralambous K, et al. Removal of heavy metals from sewage sludge by acid treatment [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2001, 36(5):873–881.
- [36] 卢新哲, 谷安庆, 张言午, 等. 基于环境地球化学基线的农用地重金属累积特征及其潜在生态危害风险研究 [J]. *土壤学报*, 2019, 56(2): 408–419.
- Lu X Z, Gu A Q, Zhang Y W, et al. Sources and risk assessment of heavy metal in agricultural soils based on the environmental geochemical baselines [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(2):408–419.
- [37] 徐金英, 郑利林, 徐力刚, 等. 南方丘陵区河流表层沉积物重金属污染评价 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(8):3420–3429.
- Xu J Y, Zheng L L, Xu L G, et al. Ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in surface sediments of rivers located in the hilly area of southern China [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(8):3420–3429.
- [38] Oh S, Bade R, Lee H, et al. Risk assessment of metal(loid)-contaminated soils before and after soil washing [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(1):703–713.

作者简介: 王贵胤(1990–), 男, 羌族, 四川茂县人, 讲师, 博士, 主要研究方向为环境污染化学与修复技术. 发表论文 40 篇.