

两种有机膦酸对砷、铅、锑污染土壤的淋洗研究

袁菡¹, 郎建², 李桥², 刘杰², 杨刚¹

¹四川农业大学环境学院, 四川 成都

²中国电建集团成都勘测设计研究院有限公司, 四川 成都

收稿日期: 2024年5月19日; 录用日期: 2024年6月20日; 发布日期: 2024年8月9日

摘要

土壤淋洗技术操作简便、快速高效, 被广泛应用于重金属复合污染土壤修复中。筛选绿色、高效的淋洗剂是这一技术的研究热点。文章以多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)和二乙烯三胺五甲叉膦酸(DTPMPA)为供试淋洗剂, 探讨其在不同淋洗条件下对某铅酸蓄电池厂内高浓度砷(As)、铅(Pb)、锑(Sb)污染土壤的淋洗情况, 并探究淋洗前后供试土壤理化性质及重金属状态变化情况, 最后基于强度系数(I_R)和迁移系数(M_F)综合评估供试土壤中残留重金属的环境生态风险。结果表明: 在最佳淋洗条件下, 经PAPEMP和DTPMPA三次淋洗后As、Pb、Sb去除率分别达到86.35%、90.07%、48.89%和78.07%、98.36%、42.51%。淋洗过程虽带走土壤部分速效养分, 但增加了土壤中碱解氮、有机质含量、阳离子交换量、全磷、速效磷等的含量。同时, 土壤中重金属的形态发生了改变。重金属的 I_R 和 M_F 值表明淋洗后的土壤中Pb和Sb的迁移性和生物可利用性减弱, As的迁移性和生物可利用性增加。

关键词

PAPEMP, DTPMPA, 重金属, 铅酸蓄电池厂, 淋洗

Study on the Washing of Arsenic, Lead and Antimony Contaminated Soil by Two Organophosphonic Acids

Han Yuan¹, Jian Lang², Qiao Li², Jie Liu², Gang Yang¹

¹College of Environment Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu Sichuan

²Power China of Chengdu Engineering Corporation Limited, Chengdu Sichuan

Received: May 19th, 2024; accepted: Jun. 20th, 2024; published: Aug. 9th, 2024

文章引用: 袁菡, 郎建, 李桥, 刘杰, 杨刚. 两种有机膦酸对砷、铅、锑污染土壤的淋洗研究[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(4): 852-865. DOI: 10.12677/aep.2024.144113

Abstract

Soil washing technology is easy to operate, fast and efficient, and is widely used in the remediation of heavy metal composite contaminated soil. Screening of green and efficient washing agents is a research hotspot of this technology. In this paper, polyamino polyether methylphosphonic acid (PAPEMP) and diethylenetriaminepenta-methylphosphonic acid (DTPMPA) were used as the test washing agents to investigate the washing of soil contaminated with high concentrations of arsenic (As), lead (Pb), and antimony (Sb) in a lead-acid battery factory under different washing conditions, and to explore the changes in the physicochemical properties of the test soil and the status of heavy metals before and after the washing, and then to investigate the changes of heavy metal status before and after the drenching. Finally, the environmental and ecological risks of the residual heavy metals in the test soil were evaluated based on the intensity coefficient (I_R) and migration factor (M_F). The results showed that, under the optimal washing conditions, the removal rates of As, Pb and Sb reached 86.35%, 90.07%, 48.89%, 78.07%, 98.36% and 42.51% after three washing processes of PAPEMP and DTPMPA, respectively. Although the washing process took away some of the soil's quick-acting nutrients, it increased the content of alkaline dissolved nitrogen, organic matter content, cation exchange, total phosphorus, quick-acting phosphorus, etc. in the soil. Meanwhile, the morphology of heavy metals in the soil was changed. The I_R and M_F values of heavy metals showed that the mobility and bioavailability of Pb and Sb decreased and the mobility and bioavailability of As increased in the washed soil.

Keywords

PAPEMP, DTPMPA, Heavy Metals, Lead-Acid Battery Plants, Washing

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来，随着城市结构调整，我国工业企业搬迁后遗留下大量污染场地造成的重金属复合污染问题日益突出，已经严重威胁到人居环境质量，亟需研发更加快捷、高效的重金属污染场地修复方法[1]。土壤淋洗技术在作业便捷性、经济成本及修复速率方面均显示出显著优势，因此现阶段被广泛应用于重金属污染场地的高效修复中。土壤淋洗效率很大程度上取决于淋洗剂的种类。大部分传统淋洗剂经广泛研究后被证实其存在价格昂贵、淋洗效率低，具有生物难降解性等特点。因此，仍有必要寻找其他高效、环保、廉价的淋洗剂。

多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)和二乙烯三胺五甲叉膦酸(DTPMPA)是两种来源广泛、成本低廉的大分子有机膦酸，因其具有优异的螯合分散性能和阻垢性能，被广泛应用于油田水处理、海水淡化、生物医药等领域[2]。PAPEMP 在结构上具有四个膦酸基团，其独特的醚基对金属具有较高的亲和力。而 DTPMPA 则含有五个膦酸基团与氮原子相连，其解离后能够和金属离子结合形成环状螯合物[3]。此外有机膦酸中的 C-P 键容易被土壤中微生物体内的相关裂解酶分解，使其有效被降解[4]。因此，这两种有机膦酸具有有效螯合重金属并改善土壤条件的潜力。然而，关于 PAPEMP 和 DTPMPA 应用在淋洗修复土壤重金属领域的研究鲜有报道。

随着电动车行业的迅速发展，我国对铅酸蓄电池的需求量日益增加，但是长期生产铅酸蓄电池极大可能会对工厂附近的农业生态系统造成严重生态污染[5]。Sun 等[6]基于污染评估指数法调研了铅矿区邻近农田土壤中的重金属污染状况，研究结果表明，该地区表层土壤中铜、锌、砷、镉以及铅的平均含量是当地土壤的自然背景值的 7 倍以上，表明铅矿区邻近的农田土壤面临严峻的重金属污染问题，存在高度的潜在生态风险。重金属铅因其具有分布广泛、食物链积累和难生物降解的特性使之备受关注。而当重金属铅经由接触途径或摄入途径进入人体后会对人体内脏及神经系统带来不可逆的损失，进而引起胃肠道损伤、阿尔茨海默病和儿童痴呆等疾病[7]。其次，铅冶炼场土壤铅酸蓄电池生产过程中还会产生多种重金属，污染程度不一。路一帆等人[8]对苏州某铅蓄电池厂邻近土壤中重金属污染特性进行分析，研究结果表明其邻近土壤中 Pb 和 As 浓度均达到重度污染水平，在致癌风险评价研究中发现 As 对儿童和成人的致癌风险达到轻度水平，表明区域存在较为严重的重金属污染。此外，前期研究表明自然界中的 As 与 Sb 为伴生元素，因此这两类金属通常体现为复合污染[9]。重金属 Sb 已被证实具有多种生物毒性，如致癌性，且 Sb 容易被植物根系所吸收而进入食物链，因此，土壤 Sb 污染受到较多学者的关注。As 和 Sb 已经被美国和欧盟列为优先关注的污染物[10]，并分别被列为 I 类致癌物和意思致癌物[11]。因此，有效修复 As-Pb-Sb 复合污染土壤并改善土壤质量将是保护生态环境的重要工作内容。

综上，本研究旨探究多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)和二乙烯三胺五甲叉膦酸(DTPMPA)等磷基淋洗剂在异位淋洗的条件下，对铅酸蓄电池厂 As、Pb 和 Sb 的复合重金属污染土壤的淋洗效果及影响因素，并探究淋洗前后供试土壤理化性质及重金属状态变化情况，基于强度系数(I_R)和迁移系数(M_F)综合评估供试土壤中残留重金属的环境生态风险，以期为筛选绿色、高效的淋洗剂提供新的思路，对确保土壤环境的健康可持续发展具有重要意义。

2. 材料与方法

2.1. 供试材料

2.1.1. 供试土壤

污染土壤采集自某铅酸蓄电池厂内土壤，所取土层深度范围为 0~20 cm，在收集过程中清除了石块、草根等异物。取样之后，置于良好通风的环境中进行风干处理，风干后经研磨并过 2 mm 的尼龙筛，以确保土样的均匀分散性。实验所测的土壤重金属全量如表 1 所示。土壤中的 As、Pb 和 Sb 总量均明显超过根据《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600-2018)中的相关标准，As、Pb 总量分别超二类用地风险筛选值(60、800 mg·kg⁻¹)的 1.8 和 37 倍，Sb 总量超一类用地风险筛选值(20 mg·kg⁻¹)的 8 倍。

Table 1. Heavy metal content in soil (Unit: mg·kg⁻¹)

表 1. 土壤重金属含量(单位: mg·kg⁻¹)

元素	Pb	Sb	As	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg
含量	18808.42	86.28	88.80	2.89	23.42	110.07	83.18	0.33	0.21

2.1.2. 淋洗剂

本研究所采用淋洗剂为：二乙烯三胺五甲叉磷酸(DTPMPA)，购自山东鑫泰水处理技术有限公司，相对分子质量为 573.2，密度(20℃)为 1.35~1.45 g·cm⁻³，有效物质含量为 50%；多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)购自山东泰和科技股份有限公司，相对分子质量约为 600，密度(20℃)为 1.15 g·cm⁻³，有效物质含量为 40%。试验用水为去离子水。试剂分子结构式如图 1 所示。

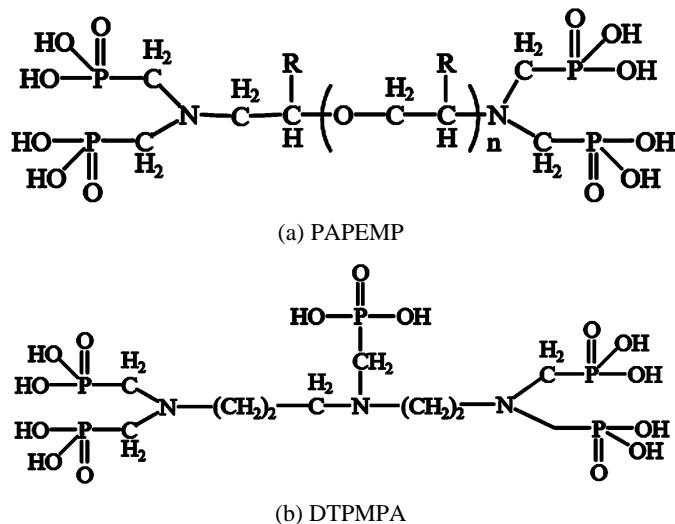


Figure 1. Schematic structure of two organophosphonic acid molecules
图 1. 两种有机膦酸分子结构示意图

2.2. 单因素淋洗试验

准确称取重量为 2.00 g 的试样置于 50 mL 的离心管中，随后加入 20 mL 的淋洗液，并使用 0.10 M 硝酸或氢氧化钠来调节溶液 pH 值。pH 值稳定后将溶液置于恒温振荡器中以 25℃ 和 250 r·min⁻¹ 的反应条件振荡一定时间。随后将反应溶液置于离心机中以 3500 r·min⁻¹ 的转速离心 10 min。离心结束后，使用移液管移取适量上清液并使用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后，使用电感耦合等离子体质谱法分析滤液中的重金属砷、铅和锑的含量，并计算器去除率。同时使用蒸馏水做空白对照实验，每个实验组重复三次。

本研究主要探讨两种淋洗液的 pH、试剂浓度和淋洗时间对土壤中 As、Pb、Sb 的去除效果。pH 值分别设置为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 (浓度 = 5%，淋洗时间 = 180 min)；浓度分别设置为 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8% (pH = 6.0，淋洗时间 = 180 min)；淋洗时间分别设置为 10、30、60、90、180、240、360 min (pH = 6.0，浓度 = 5%)。重金属去除率计算方法如式(1)所示：

$$R\% = \frac{C_0 V}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中， $R\%$ 为土壤中重金属的去除率， C_0 (mg·L⁻¹) 为 ICP-MS 测量的金属浓度， V (L) 为淋洗液的体积， m (g) 为土壤中 As、Pb、Sb 的总量。

2.3. 多次淋洗试验

称取 2.00 g 重金属污染土壤，在 50 mL 离心管中加入 20 ml 调节至上述单因素试验所得的最佳浓度和 pH 值后的淋洗剂，按照最佳淋洗时间振荡。其他淋洗步骤同 2.2，总共淋洗土壤 3 次。

2.4. 化学分析和统计方法

2.4.1. 土壤重金属形态测定

Tessier 法是提取土壤中重金属形态最常用的方法，并得到科研学者的广泛认可。但由于 As 属于类金属，不同于大多数重金属，其通常以含氧阴离子形式存在于土壤中，因而呈现出不同的环境行为[12]。因此传统的 Tessier 法对土壤中 As 的提取并不完全适用。由于砷和磷同族，因此 As 形态的提取主要根据土壤中磷的连续提取方法改进而来。Wenzel 法是目前提取土壤中 As 形态最有效的方法之一。本研究基

于 Tessier 法和 Wenzel 连续形态分别提取供试土壤中不同形态的 Pb、Sb 和 As，提取方法如表 2、表 3 所示。

Table 2. Wenzel's continuous morphological extraction method
表 2. Wenzel 连续形态提取法

形态	提取剂和提取条件
非专性吸附态	0.05 mol·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ , 20℃振荡 4 h
专性吸附态	0.05 mol·L ⁻¹ NH ₄ H ₂ PO ₄ , 20℃振荡 16 h
无定形铁铝氧化物结合态	0.2 mol·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (pH 3.25), 20℃黑暗中振荡 4 h
晶质铁铝氧化物结合态	0.2 mol·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 mol 抗坏血酸, pH = 3.25, 96℃水浴振荡 30 min
残渣态	HNO ₃ 与 H ₂ O ₂ 消解后测定

Table 3. Tessier's continuous morphological extraction method
表 3. Tessier 连续形态提取法

形态	提取剂和提取条件
可交换态	1 mol·L ⁻¹ MgCl (pH = 7), 25℃, 振荡
碳酸结合态	1 mol·L ⁻¹ 乙酸钠溶液(pH = 5), 25℃, 振荡 6 h
铁锰氧化物结合态	0.04 mol·L ⁻¹ 的盐酸羟胺, 96℃, 振荡 4 h
有机结合态	0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ + 浓度 30% H ₂ O ₂ , 25℃, 振荡 3 h
残渣态	HNO ₃ ; HClO ₄ 消解后测定

2.4.2. 土壤理化性质测定

将 2.3 中最优淋洗条件下的土壤置于通风橱中自然风干，研磨过筛后用以分析淋洗前后土壤理化性质变化。各指标的测试方法如表 4 所示。

Table 4. Determination of conventional chemical properties of soil before and after drenching
表 4. 淋洗前后土壤常规化学性质测定方法

测定指标	测定方法
pH	1:2.5 土液比, PH 计测量
土壤有机质(SOM)	重铬酸钾容量法 - 外加热法
全氮(TN)	半微量凯式法
全磷(TP)	NaOH 熔融钼锑抗比色法
全钾(TK)	NaOH 熔融火焰光度法
碱解氮(AN)	碱解扩散法
速效磷(AP)	NaHCO ₃ 浸提钼锑抗比色法
速效钾(AK)	NH ₄ OAC 浸提火焰光度法
阳离子交换量(CEC)	中性乙酸铵交换法

2.4.3. 数据处理与统计分析

土壤重金属生物活性包括稳定性和生物可利用性。其中稳定能力通常用强度系数 I_R 指数来反映土壤中重金属的相对结合强度。 I_R 在 0~1 之间，其值越接近最小值 0.06 表示大部分残留重金属以可溶解态和可交换态存在，与土壤基质结合能力弱，环境释放风险高；其值接近 1，表明重金属主要在残渣态并与土壤基质结合能力强，不易迁移，潜在环境风险小。公式如下：

$$I_R = \sum_{i=1}^k \frac{i^2 F_i}{K^2} \quad (2)$$

式 i 为重金属形态提取级数，本研究中 $k = 5$ ； F_i 是第 i 种形态重金属分布百分比。

土壤中的重金属生物有效性通过迁移因子 M_F 来衡量，该因子反映了其被生物吸收的状态与搬迁的可能，以及对环境构成的潜在风险大小。当 M_F 值升高意味着重金属在土壤里更容易转移，生物更容易吸收，对环境的威胁亦随之增大；反之，较低的 M_F 值意味着重金属在土壤中的稳定性更高，对环境的损害也相应较小。计算公式如下：

$$M_F = \sum_{i=1}^2 F'_i / \sum_{i=1}^k F'_i \quad (3)$$

式中 i 为重金属形态提取级数，本研究中 $k = 5$ ， F'_i 为第 i 步提取到的重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

运用 IBMSPSS 24.0.0 (SPSS Institute Inc., Chicago, USA) 对试验数据进行回归分析、ANOVA 方差分析和以及利用最小显著极差法(LSD)进行差异显著性检验($P < 0.05$ 为差异显著， $P < 0.01$ 为差异极显著)。使用 Origin 9.0 进行数据绘图。

3. 结果与分析

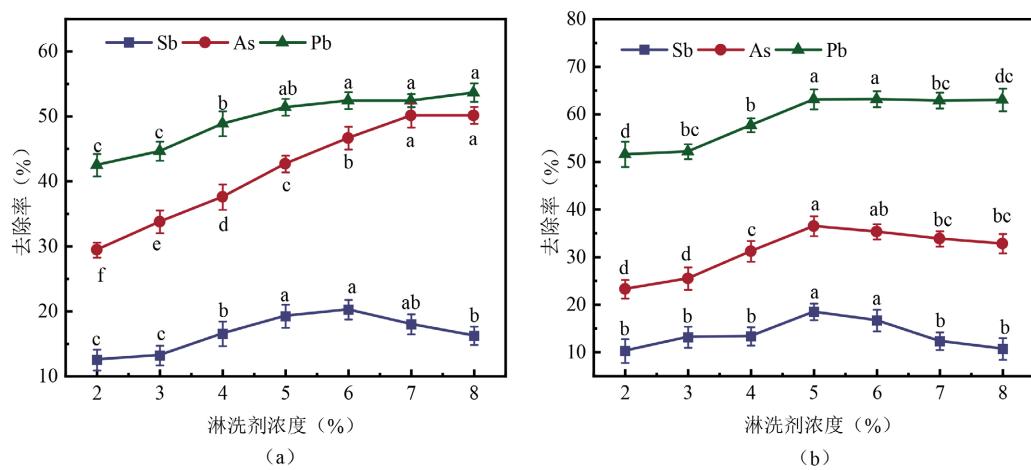
3.1. 单因素对 PAPEMP 和 DTPMPA 淋洗效率影响

3.1.1. 淋洗剂浓度对淋洗效率的影响

两种淋洗剂浓度对 As、Pb、Sb 的去除率如图 2 所示，随着 PAPEMP 浓度增加，As、Sb 的淋洗效率迅速提高，当 PAPEMP 浓度达 7% 时，As 淋洗效率达到最高值，此时可达 50.14%，而继续提高 PAPEMP 浓度，其淋洗率有所下降。而当 PAPEMP 浓度达 6% 时，Sb 淋洗效率达到最高值，此时可达 12.67%，继续提高 PAPEMP 浓度，其淋洗率有所下降。而 DTPMPA 对 As、Sb 的淋洗效率较低，随着淋洗剂浓度的增加，As、Sb 的淋洗效率逐渐升高，当浓度为 5% 时，As、Sb 的去除率分别增至 36.5% 和 18.48%，当 DTPMPA 的浓度过高后，As、Sb 的去除率迅速下降。研究表明，土壤中共存的阳离子 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 与 As、Sb 存在竞争，从而对重金属淋洗效率产生影响。此外，土壤中的 Fe 含量与 As、Sb 存在显著的正相关性，并且 Fe 的竞争吸附作用会影响土壤中 As、Sb 的吸附解吸[13]。且 PAPEMP 和 DTPMPA 作为优异的阻垢剂，能与 Ca^{2+} 形成稳定络合物，PAPEMP 具有良好的稳定锰、铁、锌的作用[14]。因此，当有机膦酸浓度过高时，土壤中其它金属阳离子与其发生螯合反应，降低了 PAPEMP 和 DTPMPA 对 As、Sb 的淋出效率。

当 PAPEMP 的浓度不超过 6% 和 DTPMPA 的浓度不超出 5% 时，随着淋洗剂含量的提升，Pb 的淋洗率急剧上升，分别可达到 53.78% 与 63.14% ($P < 0.05$)。这可能是由于洗脱剂浓度增高导致其与重金属的结合点位增多，从而加强了对重金属的去除作用[15]。然而，当浓度继续上升至 8% 时，铅的去除效果提升幅度不再显著($P > 0.05$)，这可能由于土壤中数量较多的活性较高的重金属已经被清除[16]。

两种有机膦酸对 Sb 的去除率差异不大，但与 PAPEMP 相比，DTPMPA 对 Pb 表现出更强的金属离子结合力，而 PAPEMP 对重金属 As 具有更高的去除率。例如，当两种有机膦酸浓度为 5% 时，DTPMPA 对 As、Pb 的去除率分别为 36.5%、63.14%，而 PAPEMP 的去除率分别为 42.68%、51.41%。可能是因为



注：不同处理间标注的不同小写或大写字母代表处理之间平均数水平差异显著($P < 0.05$)。

Figure 2. Effect of PAPEMP (a) and DTPMPA (b) on the removal efficiency of arsenic, lead and antimony at different concentrations

图 2. PAPEMP (a)和 DTPMPA (b)在不同浓度下对砷、铅、锑的去除效率影响

DTPMPA 有更多的氨基 N 原子与铅原子(N-Pb)存在明显的相互作用,氨基能进一步提高 DTPMPA 和 Pb^{2+} 之间的亲和力[17]。

综上, 在实际环境治理项目中, 为了在重金属洗脱效率与洗脱剂成本间取得平衡, 5% 的 DTPMPA 是去除 As、Pb、Sb 的最优浓度, 6% 和 7% 的 PAPEMP 分别是去除 Pb、Sb 和 As 的最优浓度。

3.1.2. 淋洗剂 pH 对淋洗效率的影响

从图 3 可以看出 PAPEMP 和 DTPMPA 在 pH 逐渐升高的情况下, 对土壤中 As 和 Sb 去除率整体呈现降低趋势。其中, 在酸性条件 $\text{pH}=4$ 时, As 和 Sb 去除率最高, 分别达到 32.46%、15.63% 和 15.33%、25.97%。继续提高淋洗剂 pH, 两种淋洗剂对 As、Sb 的去除率均有明显下降($P < 0.05$)。这是由于在酸性条件下, 随着 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 的溶出, 导致吸附在这些氧化物表面的 As 和 Sb 进一步释放。而在碱性条件下, 溶液中 OH^- 离子浓度增加, OH^- 离子容易与土壤中基团反应, 增加了土壤对 As 和 Sb 离子的吸附能力, 导致 As 和 Sb 不易释放到溶液中[18]。

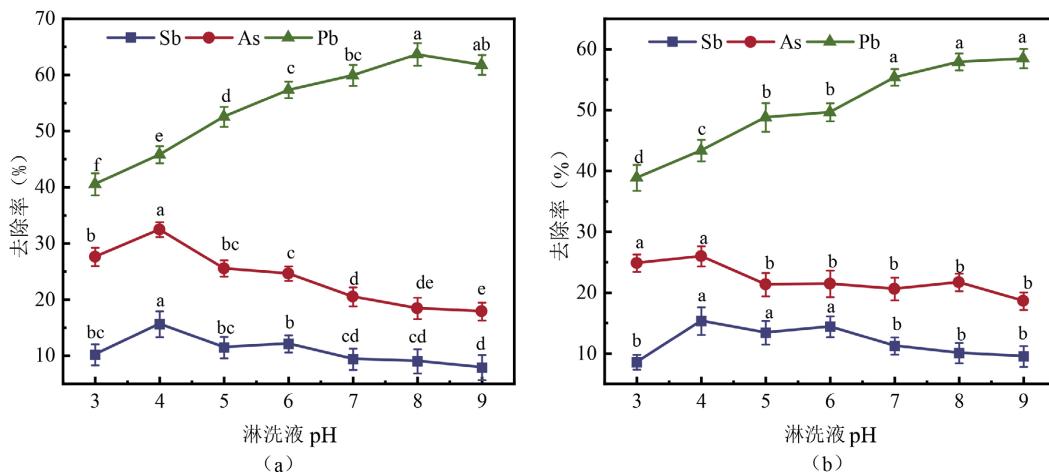


Figure 3. Effect of PAPEMP (a) and DTPMPA (b) on the removal efficiency of arsenic, lead, and antimony at different pHs

图 3. PAPEMP (a)和 DTPMPA (b)在不同 pH 下对砷、铅、锑的去除效率影响

而 PAPEMP 和 DTPMPA 对 Pb 的去除率随 pH 的增大呈现不同趋势，随着 PAPEMP 的 pH 提高，Pb 的去除率先迅速提高后下降($P < 0.05$)，当 $pH = 8$ 时，PAPEMP 对 Pb 的去除率达到最高 63.65%。当 DTPMPA 的 pH 增加使 Pb 的去除率逐渐提高，当 $pH > 7$ 时，Pb 的去除率增幅不大($P > 0.05$)，仅提升了 $2.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $pH = 9$ 时，Pb 的去除率达到最大 58.13%。因为在碱性条件下， OH^- 提高了膦酸基中双键氧原子的亲核 Fukui 指数，因而使 PAPEMP 和 DTPMPA 更容易与重金属结合[19]。由此可见，相较于 Sb，土壤中 As、Pb 的去除率受淋洗剂不同 pH 的影响更大。综上，当 PAPEMP 和 DTPMPA 的 $pH = 4$ 时，对 As、Sb 的淋洗效果最好， $pH = 8$ 时，对 Pb 的淋洗效果最好。

3.1.3. 淋洗剂时间对淋洗效率的影响

淋洗时间对两种有机膦酸对重金属去除率的影响如图 4 所示，在最初的 90 min 内，PAPEMP 和 DTPMPA 对 As、Pb、Sb 的去除率显著提高($P < 0.05$)，因为重金属中不稳定组分迅速释放，易与有机膦酸表面的官能团螯合，导致重金属去除率急剧增加[20]。在后期淋洗过程中，两种淋洗剂对重金属的去除表现出不同变化。在 90~360 min 内，PAPEMP 对 As、Pb、Sb 的去除率增长缓慢($P > 0.05$)，并在 240 min 后呈现下降趋势。DTPMPA 在 90~180 min 内，对 Pb 的最高去除率可达 63.71%，继续增加淋洗时间 Pb 的去除率略有下降。而 As 和 Sb 在 90~360 min 内，呈现缓慢增长并逐渐趋于平衡的趋势。在土壤中提取重金属是吸附到解吸的动力学过程，当这一过程达到平衡后，残留重金属与土壤胶体紧密结合，难以通过传统的吸附、络合反应去除，这与 Xu 等[21]的研究结果类似。综上，进一步增加淋洗时间并不利于提高 PAPEMP 和 DTPMPA 对重金属的淋洗效果。综合实际工程应用、重金属的洗脱效率及洗脱修复的周期性因素考虑，选取 PAPEMP 最优洗脱时间为 90 min，其更加适用于短期修复，而 DTPMPA 最优洗脱时间为 180 min。

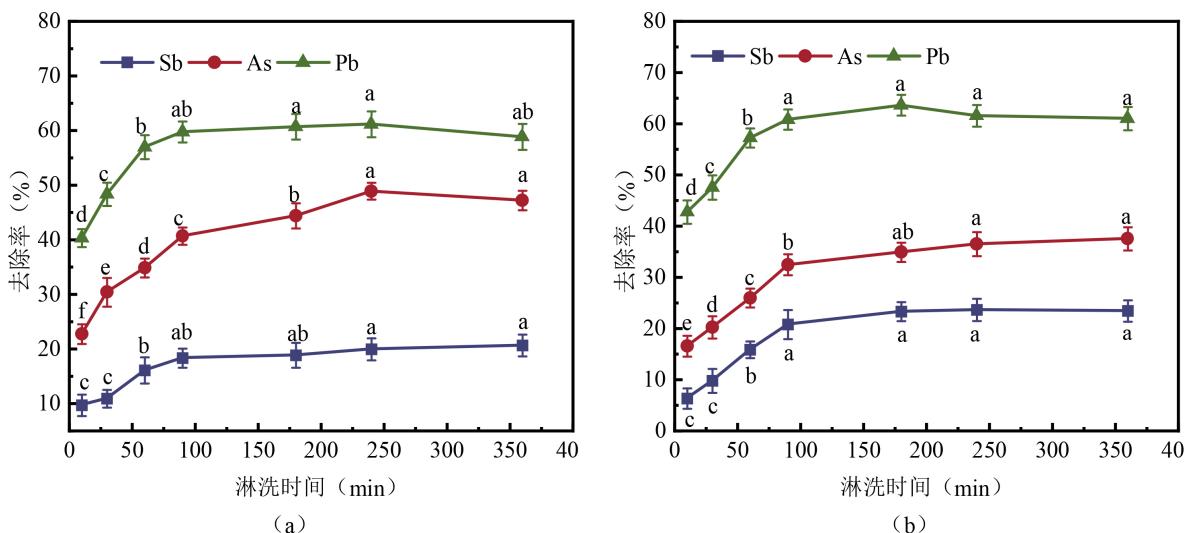


Figure 4. Effect of PAPEMP (a) and DTPMPA (b) on the removal efficiency of arsenic, lead, and antimony at different drenching times

图 4. PAPEMP (a)和 DTPMPA (b)在不同淋洗时间下对砷、铅、锑的去除效率影响

3.2. 单一淋洗剂的 3 次淋洗效果

基于单因素淋洗结果，图 5 为在最优淋洗条件下，DTPMPA 和 PAPEMPA 的 3 次淋洗对土壤中 As、Pb 和 Sb 的淋洗结果。As、Pb 和 Sb 总去除率随着淋洗次数的增加逐渐增大。其中所选淋洗剂对土壤 As、Pb 均有显著的淋洗效果。此外，淋洗次数对重金属的去除率的影响均呈现出随着淋洗次数的升高，去除

率逐渐下降的趋势。经过DTPMPA和PAPEMP第一次淋洗后,对Pb的去除率分别达到73.29%和68.25%,对As的去除率分别达到48.64%和52.33%,这主要由于第一次淋洗已经去除了土壤中大部分的可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)和铁锰氧化物结合态(F3),所以导致第二次淋洗率均显著低于第一次淋洗率,而第三次淋洗率几乎稳定在5%左右,这与薛清华等人研究结果一致[22][23]。经PAPEMP三次淋洗后As、Pb、Sb去除率分别达到86.35%、90.07%、48.89%。经DTPMPA三次淋洗后As、Pb、Sb去除率分别达到78.07%、98.36%、42.51%。DTPMPA对Pb的去除率优于PAPEMP,而PAPEMP对As、Sb的去除率略高于DTPMPA。增加淋洗次数,实际是增加的单位体积淋洗剂浓度,并且延长淋洗时间,同时淋洗次数的增加也会造成工艺成本的增加,且试验结果表明第三次淋洗对As、Pb和Sb的去除效果并不显著,因此在实际修复工程中,应根据实际修复目标尽量将淋洗级数控制在二次以内。

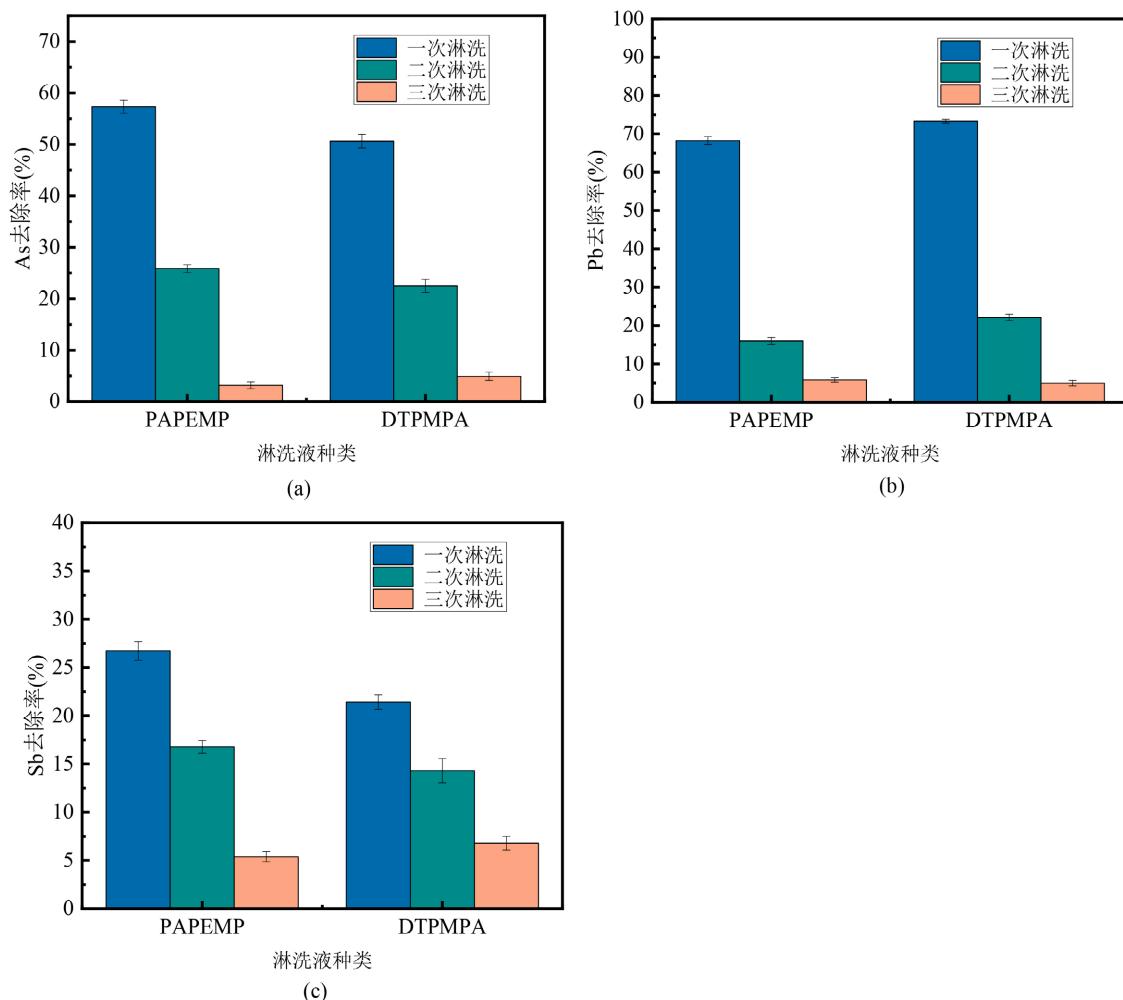


Figure 5. Effect of PAPEMP and DTPMPA on the removal efficiency of arsenic (a), lead (b), and antimony (c) at different drenching times

图 5. PAPEMP 和 DTPMPA 在不同淋洗次数下对砷(a)、铅(b)、锑(c)的去除效率影响

3.3. 淋洗对土壤理化性质的影响

从表5可以看出经PAPEMP和DTPMP淋洗后,土壤pH均有不同程度的降低,降低幅度分别为2.2个单位和1.91个单位,因为该两种有机膦酸pH均 ≤ 2.0 ,淋洗时大量的H⁺进入土壤,使土壤pH降低。

土壤 pH 降低, 一方面有利于不可利用的磷向可利用的磷溶解和转化, 另一方面其会影响土壤重金属的稳定性, 降低微生物活性, 使营养元素大量流失。

Table 5. Changes in soil physicochemical properties before and after showering
表5. 淋洗前后土壤理化性质变化

淋洗处理	原土	DTPMPA	PAPEMP
pH	8.38 ± 0.19a	6.47 ± 0.14c	6.18 ± 0.16c
有机质($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	30.87 ± 0.14a	39.28 ± 0.32b	34.31 ± 0.15c
全氮($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1.18 ± 0.13a	0.91 ± 0.02b	0.86 ± 0.01b
全磷($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1.39 ± 0.07c	13.17 ± 0.58a	10.73 ± 0.5b
全钾($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	18.75 ± 0.82a	16.37 ± 1.06b	12.77 ± 0.95c
碱解氮($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	9.18 ± 0.57a	20.48 ± 1.1b	13.28 ± 0.35c
速效磷($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	770.53 ± 1.29c	1290.97 ± 1.64b	1459.11 ± 1.42a
速效钾($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	171.49 ± 1.05a	127.57 ± 0.78c	159.14 ± 0.82b
CEC ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	17.54 ± 1.12c	19.89 ± 0.46b	21.97 ± 0.93a

注: 不同处理间标注的不同小写或大写字母代表处理之间平均数水平差异显著($P < 0.05$)。

初始土壤有机质含量为 $30.87 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 经 PAPEMP 和 DTPMPA 淋洗后分别提高 11.1% 和 27.2%, 一方面是由于淋洗剂含有有机碳, 经三次淋洗后, 土壤中的残留淋洗剂导致有机碳含量增加, 另一方面可能是因为有机膦酸与重金属结合形成有机结合体留在土壤中, 导致土壤有机质增加[24]。

土壤的 CEC 是土壤胶体吸附溶液中的阳离子如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 等的总量, 代表土壤溶液与其固相的阳离子交换能力[25]。土壤的 CEC 值与其保肥能力成显著正相关关系。经两种淋洗剂淋洗后, 土壤中的 CEC 由 $17.54 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别上升至 $21.97 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $19.89 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 上升了 25.3% 和 13.4%。因为淋洗过程可去除土壤中大部分重金属阳离子, 从而使阳离子交换量增加。

淋洗后, 土壤中全氮和全钾浓度均显著降低($P < 0.05$)。植物容易从土壤溶液中吸收的养分主要为碱解氮、有效磷和速效钾, 且其含量的高低对土壤肥力有较大影响。经 PAPEMP 和 DTPMPA 淋洗后, 速效钾的含量显著下降($P < 0.05$), 但土壤中全磷、速效磷和碱解氮含量显著升高($P < 0.05$), 其中碱解氮由 $9.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别上升至 $13.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $20.48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全磷由 $1.39 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别上升至 $10.73 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $13.17 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 速效磷由 $770.53 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别上升至 $1459.11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1290.97 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可能是因为有机膦酸中含有大量膦酸基团, 所以淋洗后部分磷残留在土壤中。

3.4. 淋洗对土壤重金属形态的影响

本研究利用 Wenzel 和 Tessier 连续浸提法分别探究两种有机膦酸淋洗修复土壤 Pb、Sb 和 As 形态的变化结果如图 6 所示。经 PAPEMP 和 DTPMPA 淋洗后的土壤中 As、Pb、Sb 的形态分布均发生了一定程度的改变。在未经过洗涤的受污染土壤中, As 主要以专性吸附态(F2)、无定型铁铝氧化物结合态(F3)和晶质铁铝氧化物结合态(F4)存在, 分别占据土壤总含量的 11.7%、65.96% 和 11.78%。Sb 以铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5)为主, 分别为 29.14%、20.75% 和 22.69%。Pb 以可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)和铁锰氧化物结合态(F3)存在, 占比分别为 44.65%、38.16% 和 10.15%。其中可交换态的 Pb 因活性高, 对生物具有较大的毒性, 增加了环境风险[26]。Sb 的 F1、F2、F3、F4 和 Pb 的 F1、F2、

F3 经两种有机膦酸淋洗后均显著降低。其中 PAPEMP 对 Sb 的 F2、F3 和 F4 的去除率高于 DTPMPA，而 DTPMPA 对 Pb 的 F1、F2 和 F3 的去除率高于 PAPEMP。PAPEMP 淋洗后 As 的 F1 和 F2 分别增加了 42.27%、16.58%，DTPMPA 淋洗后 As 的 F1 和 F2 分别增加了 30.5%、20.83%。可能是由于当有机膦酸类物质进入土壤中后，As 元素首先从结合态和残渣态转换至吸附态。随着土壤中氧化还原条件的变化， Fe^{3+} 可能被还原为 Fe^{2+} ，导致铁氧化物溶解并释放与之结合的 As 到土壤溶液中，从而增加了 As 的迁移性[27]。综上，两种有机膦酸均使污染土壤中 Pb 和 Sb 的毒性强和迁移能力强的形态有所减少，大幅降低了重金属 Pb 和 Sb 对生物的毒性，从而减少了其对生态环境的影响。然而应注意到，虽然淋洗后土壤中 As 总量明显降低，但是残留的呈高迁移性形态的 As 的比例略有增加，因此在淋洗修复过程中需要注意残留重金属的迁移转化对生态环境的影响。

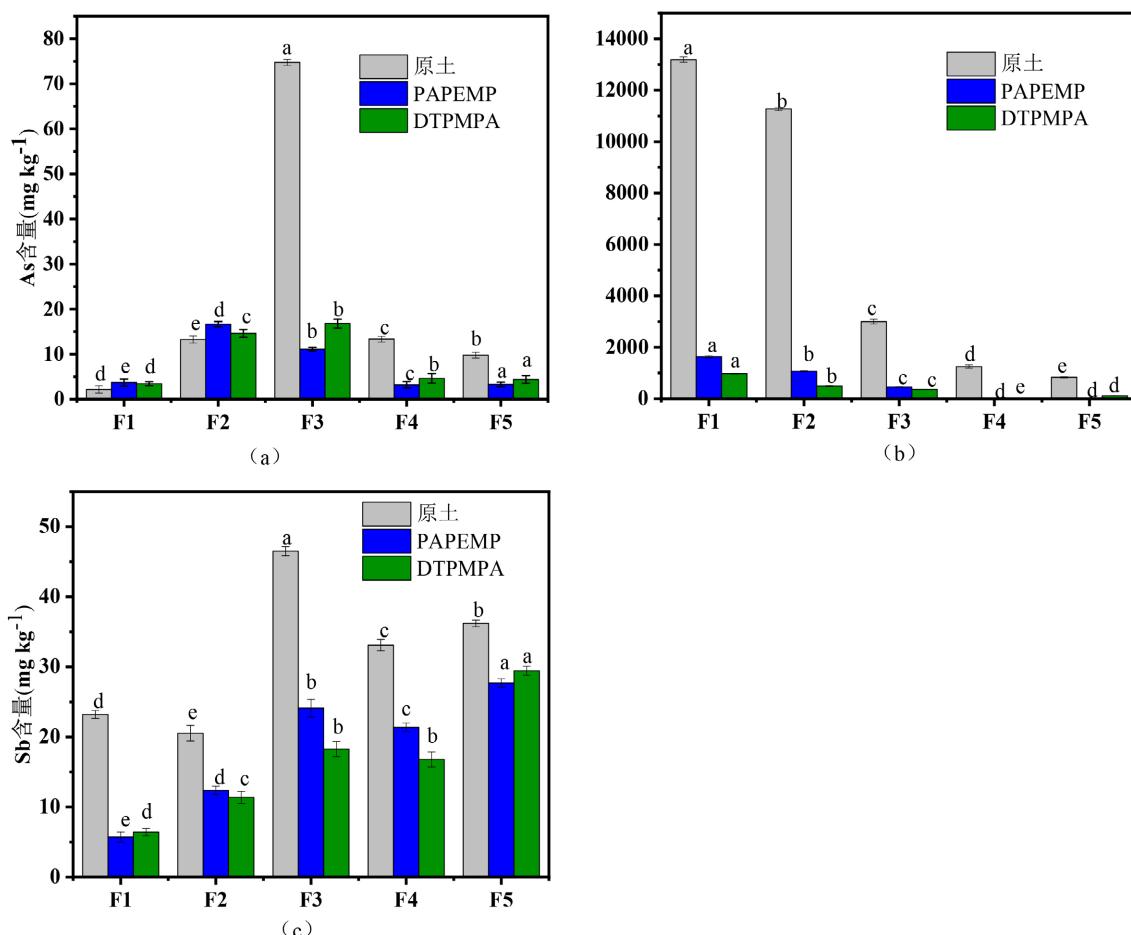


Figure 6. Changes in the morphology of arsenic (a) lead (b) antimony (c) in soil before and after leaching
图 6. 淋洗前后土壤中砷(a)铅(b)锑(c)形态变化

3.5. 淋洗对土壤重金属风险的影响

重金属的迁移率和稳定性已经越来越多的用来评估土壤污染修复效果。如表 6 所示，淋洗前，污染土壤中重金属 MF 值大小表现为 $\text{Pb} > \text{Sb} > \text{As}$ ，IR 值大小表现为 $\text{Sb} > \text{As} > \text{Pb}$ ，说明 Pb 相较于 As 和 Sb 具有更高的移动性，更容易被植物吸收。DTPMPA 淋洗后，Pb、Sb 的 MF 分别降低 9.55% 和 61.85%，Pb 和 Sb 的 IR 分别增加了 0.02 和 0.09 个单位。而 PAPEMPA 淋洗后，Pb、As 和 Sb 的 MF 分别降低 13.15%

和 58.11%，Pb、As 和 Sb 的 IR 分别增加了 0.06，0.11 个单位，表明 DTPMPA 和 PAPEMP 处理淋洗后的土壤中残留的 Pb 和 Sb 与土壤胶体结合得更紧密、更稳定。这种结合方式降低了 Pb 和 Sb 的迁移性和生物可利用性，从而减少了土壤的潜在生态风险。而 DTMPA 和 PAPEMP 淋洗后 As 的 MF 分别增加了 67.10% 和 72.11%，IR 分别降低了 0.07 和 0.08 个单位，说明淋洗后残留在土壤中的 As 容易在土壤—水界面发生转移，易被微生物所利用，具有较高的生物可利用性，对环境造成的风险较大。

Table 6. Soil heavy metal M_F and I_R values before and after leaching
表 6. 淋洗前后土壤重金属 M_F 和 I_R 值

淋洗剂重金属	重金属生态风险 M_F %		I_R	
	淋洗前	淋洗后	淋洗前	淋洗后
PAPEMP	As	13.62	48.85	0.34
	Pb	82.8	71.91	0.23
	Sb	27.24	11.41	0.6
DTMPA	As	13.62	41.40	0.35
	Pb	82.8	74.89	0.19
	Sb	27.42	10.46	0.58

4. 结论

目前 PAPEMP 和 DTMPA 主要应用于水处理行业，缺少对于淋洗修复土壤重金属领域的研究。本研究利用这两种有机膦酸淋洗去除 As、Pb、Sb 复合污染土壤，探究淋洗剂浓度、淋洗液 pH、淋洗时间对 As、Pb、Sb 去除率的影响，采用多次淋洗进一步提高重金属淋洗率，并基于强度系数(I_R)和迁移系数(M_F)综合评估土壤中残留重金属的环境生态风险。主要结论如下：

- 1) As 的最佳淋洗条件：浓度为 5%，pH = 4 的 DTMPA，淋洗 180 min 和浓度为 7% 的 PAPEMP，pH = 4，淋洗 90 min。Pb 的最佳淋洗条件：浓度为 5%，pH = 8 的 DTMPA，淋洗 180 min 和浓度为 6% 的 PAPEMP，pH = 8，淋洗 90 min。Sb 的最佳淋洗条件：浓度为 5%，pH = 4 的 DTMPA，淋洗 180 min 和浓度为 6% 的 PAPEMP，pH = 4，淋洗 90 min。
- 2) 在最佳淋洗条件下，经三次淋洗后，DTMPA 对土壤中 As 的淋洗率为 78.07%、Sb 为 42.51%、Pb 为 98.36%；PAPEMP 对土壤中 As 的淋洗率为 86.35%、Sb 为 48.89%、Pb 为 90.07%。二次淋洗即可去除土壤中大部分可淋出的 As、Pb 和 Sb，因此在实际工程应用中，建议采用二次淋洗工艺。
- 3) PAPEMP 和 DTMPA 淋洗后，土壤的 pH 值、全氮、全钾和速效钾含量均降低，但有机质含量、阳离子交换量、全磷、速效磷和碱解氮均有不同程度提升。且 DTMPA 更能减缓速效养分损失。
- 4) 土壤中部分 As 的结合态、残渣态经 PAPEMP 和 DTMPA 淋洗后向 As 的吸附态转化。Sb 的 F1、F2、F3、F4 和 Pb 的 F1、F2、F3 经淋洗后被大量去除。两种有机膦酸淋洗均使 Pb 和 Sb 在土壤中的环境风险和生物可利用性有所降低。但土壤中 As 的 MF 增加和 IR 的降低表明其迁移性和生物可利用性有所增强。因此，PAPEMP 和 DTMPA 淋洗修复后的土壤仍需要根据实际的风险管控目标做进一步的处理。

基金项目

中国电建集团科研项目资助(P42819, DJ-ZDXM-2019-42)。

参考文献

- [1] 陈梦巧, 籍龙杰, 孙静, 等. 重金属污染土壤淋洗技术的基础研究与工程应用进展[J]. 2022, 44(2): 238-243.
- [2] 王亚翰. 大分子有机磷多氨基多醚基亚甲基膦酸(PAPEMP)的合成与性能研究[J]. 当代化工研究, 2023(24): 180-182.
- [3] 李立辉, 田波, 韩根生. 有机膦酸对水泥早期水化特征的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(2): 247-254.
- [4] 刘艺芸, 张连红, 崔爽, 等. 多氨基多醚基甲叉膦酸土柱淋洗修复镉污染土壤[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2016, 36(4): 1-4.
- [5] 张浩, 王洋, 王辉, 等. 某废铅蓄电池炼铅遗留场地土壤重金属污染特征及健康风险评价[J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(2): 769-777.
- [6] 孙建伟, 贾煦, 刘向东, 等. 豫西金矿集区矿业活动对周边农田土壤重金属影响研究[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 192-202.
- [7] Ebrahimi, M., Khalili, N., Razi, S., Keshavarz-Fathi, M., Khalili, N. and Rezaei, N. (2020) Effects of Lead and Cadmium on the Immune System and Cancer Progression. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **18**, 335-343. <https://doi.org/10.1007/s40201-020-00455-2>
- [8] Lu, Y.F., Cai, H., et al. (2022) Pollution Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Field Left by a Lead-Acid Battery Factory. *Environmental Engineering*, **40**, 135-140.
- [9] 熊佳, 韩志伟, 吴攀, 等. 独山锑冶炼厂周边土壤锑砷空间分布特征, 污染评价及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2020, 40(2): 655-664.
- [10] Fu, Z., Wu, F., Mo, C., Deng, Q., Meng, W. and Giesy, J.P. (2016) Comparison of Arsenic and Antimony Biogeochemical Behavior in Water, Soil and Tailings from Xikuangshan, China. *Science of the Total Environment*, **539**, 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.146>
- [11] Sun, X., Li, B., Han, F., Xiao, E., Xiao, T. and Sun, W. (2019) Impacts of Arsenic and Antimony Co-Contamination on Sedimentary Microbial Communities in Rivers with Different Pollution Gradients. *Microbial Ecology*, **78**, 589-602. <https://doi.org/10.1007/s00248-019-01327-5>
- [12] 刘冠男, 陈明, 李悟庆, 等. 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2629-2638.
- [13] Li, M., Kang, Y., Kuang, S., Wu, H., Zhuang, L., Hu, Z., et al. (2024) Efficient Stabilization of Arsenic Migration and Conversion in Soil with Surfactant-Modified Iron-Manganese Oxide: Environmental Effects and Mechanistic Insights. *Science of the Total Environment*, **917**, Article 170526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170526>
- [14] Shi, F., Zhuang, X., Cui, C. and Zhang, S. (2022) Synthesis, Characterization and Scale Inhibition Performance Evaluation of Novel Dendrimers with the Initiator Core of Pentaerythritol Derivative. *Desalination*, **528**, Article 115632. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115632>
- [15] Feng, W., Zhang, S., Zhong, Q., Wang, G., Pan, X., Xu, X., et al. (2020) Soil Washing Remediation of Heavy Metal from Contaminated Soil with EDTMP and PAA: Properties, Optimization, and Risk Assessment. *Journal of Hazardous Materials*, **381**, Article 120997. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120997>
- [16] Begum, Z.A., Rahman, I.M.M., Ishii, K., Tsukada, H. and Hasegawa, H. (2020) Dynamics of Strontium and Geochemically Correlated Elements in Soil during Washing Remediation with Eco-Complaint Chelators. *Journal of Environmental Management*, **259**, Article 110018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110018>
- [17] Zhao, Z., Zhang, X., Ruan, D., Xu, H., Wang, F., Lei, W., et al. (2022) Efficient Removal of Heavy Metal Ions by Diethylenetriaminepenta (Methylene Phosphonic) Acid-Doped Hydroxyapatite. *Science of the Total Environment*, **849**, Article 157557. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157557>
- [18] 张静静, 周凤飒, 黄雷, 等. 淋洗修复冷水江锡矿区的砷锑污染土壤[J]. 江西农业学报, 2019, 31(7): 63-68.
- [19] 李英华, 吴纪国, 钱杰, 等. 单一及复合环境友好型淋洗剂修复铅污染土壤[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2022, 43(1): 103-110.
- [20] Golmaei, M., Kinnarinen, T., Jernström, E. and Häkkinen, A. (2018) Extraction of Hazardous Metals from Green Liquor Dregs by Ethylenediaminetetraacetic Acid. *Journal of Environmental Management*, **212**, 219-227. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.078>
- [21] Xu, L., Dai, H., Skuza, L., Xu, J., Shi, J. and Wei, S. (2022) Co-High-Efficiency Washing Agents for Simultaneous Removal of Cd, Pb and As from Smelting Soil with Risk Assessment. *Chemosphere*, **300**, Article 134581. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134581>
- [22] 薛清华, 黄凤莲, 梁芳, 等. EDTA/DTPA 与柠檬酸混合连续淋洗土壤中镉铅及其对土壤肥力的影响[J]. 矿冶工

- 程, 2019, 39(5): 74-78.
- [23] 谢冬燕, 曹斐姝, 陈建平, 等. 低分子有机酸对高浓度锑砷污染土壤的淋洗效率及机理研究[J]. 环境科学研究, 2023, 36(1): 117-127.
- [24] 龚伟, 屈娜娜, 李美兰, 等. 端羧基超支化型淋洗剂对尾矿库区土壤重金属的淋洗效果[J]. 环境化学, 2020, 45(6): 1590-1596.
- [25] 王巧环, 王俊杰, 辛文涛, 等. 超声浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(6): 562-567.
- [26] Zhang, G., Bai, J., Tebbe, C.C., Zhao, Q., Jia, J., Wang, W., et al. (2020) Salinity Controls Soil Microbial Community Structure and Function in Coastal Estuarine Wetlands. *Environmental Microbiology*, **23**, 1020-1037.
<https://doi.org/10.1111/1462-2920.15281>
- [27] Fazle Bari, A.S.M., Lamb, D., MacFarlane, G.R. and Rahman, M.M. (2022) Soil Washing of Arsenic from Mixed Contaminated Abandoned Mine Soils and Fate of Arsenic after Washing. *Chemosphere*, **296**, Article 134053.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134053>