

菠萝皮浸提液对 Pb 污染土壤的淋洗效果

权雪洁, 李雨心 (陕西师范大学旅游与环境学院, 陕西西安 710119)

摘要 [目的]筛选一种安全、无毒的土壤重金属淋洗液。[方法]通过室内模拟试验,采用振荡淋洗法研究菠萝皮水浸提液对土壤中重金属 Pb 的淋洗效果,探讨淋洗时间、淋洗次数、液固比对 Pb 的淋洗效果的影响。[结果]随着淋洗时间的延长,菠萝皮对 Pb 的淋洗率逐渐增大,在 4.0 h 时达到最大值;固液比对 Pb 的去除率影响很大,随着固液比的增大,淋洗率明显提高;适当增加淋洗次数,也能提高 Pb 的去除率。[结论]淋洗时间为 4.0 h,液固比为 1:30,淋洗 3 次时,菠萝皮对 Pb 的去除率最大可以达到 57.5%。

关键词 菠萝皮;重金属;淋洗;影响因素

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)23-0060-02

Removal Efficiency of Pb from Contaminated Soil by Water Extract of *Ananas comosus* Peel

QUAN Xue-jie, LI Yu-xin (College of Tourism and Environment, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710119)

Abstract [Objective] To screen a safe and non-toxic soil heavy metal eluent. [Method] Laboratory simulation tests were conducted to examine the effects of washing reagents (*Ananas comosus* peel) in extracting the heavy metal Pb from contaminated soils. The effects of reaction time, washing time, soil liquid ratio on washing efficiency of Pb were investigated. [Result] The results showed that Pb removal efficiency significantly increased with increasing reaction time. The maximum value appeared in 4.0 h. The ratio of solid to liquid has a great influence on the removal rate of Pb. As the ratio of solid to liquid increasing, the removal rate increased obviously. Increasing the washing times appropriately can improve the washing efficiency. [Conclusion] The maximum removal efficiency for Pb was 57.5%, with the ratio of liquid to solid 1:30, washing 3 times and reaction time of 4.0 h.

Key words *Ananas comosus* peel; Heavy metal; Soil washing; Factor

近年来,随着工农业的迅猛反展和城市化的日益加剧,我国土壤重金属污染面积逐年扩大,污染程度也不断加深。我国土壤污染状况不断恶化,尤其是土壤重金属污染已严重影响我国的农业生产^[1-2]。据报道,我国每年有超过 1 200 万 t/a 的粮食由于受到重金属污染而损失,由此造成的直接经济损失已达 200 亿元。Pb 是一种有毒元素,会损害人体造血系统,引起贫血和神经系统末梢神经炎^[3]。Pb 进入植物体后也会使植物根部稀疏腐烂,叶绿素含量下降影响光合作用^[4]。土壤环境安全关系到整个生态系统的安全,因此,重金属污染土壤的修复迫在眉睫。化学淋洗修复技术是指在重金属污染土壤中加入化学试剂,使土壤中的重金属发生迁移或溶解,通过重力作用,使淋洗剂通过污染土壤和重金属元素发生反应并把之带出,再进一步进行污水处理^[5-7]。用于化学淋洗的淋洗剂有无机酸溶液(HCl 和 HNO₃ 等)、有机酸溶液(柠檬酸和酒石酸等)、人工合成的络合剂(EDTA 和 DTPA 等)和表面活性剂等^[8-15]。研究表明,无机酸、EDTA 等能有效去除土壤重金属,但是无机酸能破坏土壤的结构和理化性质,同时还能造成土壤的营养成分流失,大部分络合物、表面活性剂对环境有危害,难以被生物降解,易造成二次污染^[16-20]。菠萝皮渣中含有大量柠檬酸及其他小分子有机酸,在淋洗土壤重金属中可能起到至关重要作用,但目前土壤重金属修复中却鲜见报道。笔者研究了菠萝皮浸提液对 Pb 污染土壤的淋洗效果,以为该类淋洗剂在土壤重金属修复中的应用提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试土壤 土壤采集:选自陕西师范大学校园内,采样

深度为 0~20 cm。土样经自然风干后,剔除其中的碎石及杂草,磨碎过 2 mm 尼龙筛,混匀,备用。

污染土壤的制备:向过 2 mm 筛后的土壤中加入一定浓度的 Pb(NO₃)₂ 溶液,自然状态下平衡钝化反应 548 d,期间每隔 7 d 搅拌 1 次,保证土壤污染均匀。用微波消解仪消解,用原子吸收分光光度计测定污染土壤中 Pb 浓度。土壤的基本理化性质:pH 7.8,有机质 27.3 g/kg,砂砾 35.2%,粉粒 42.6%,黏粒 22.1%,Pb 含量 443.8 mg/kg。

1.2 振荡淋洗试验

1.2.1 淋洗剂的制备。将新鲜的菠萝皮清洗干净,剪碎,放入榨汁机,加入 1 500 mL 去离子水,转动 30 min,静置过滤得到菠萝皮浸提液,作为淋洗剂,备用。上述淋洗液的 pH 为 4.43。经 HNO₃-H₂O₂ (1:1) 消解后,原子吸收分光光度法未检测出 Pb。

1.2.2 液固比对 Pb 去除率的影响试验。分别称取 1 g 被污染土壤置于一系列 50 mL 离心管中,分别加入 10、20、25、30 mL 上述淋洗液,固液比分别为 1:10、1:20、1:25、1:30,以蒸馏水为对照组,每处理重复 3 次。振荡 4 h,离心 20 min,随后将淋洗液转移到 100 mL 小烧杯中,向上述残渣中继续加入 16 mL 蒸馏水,振荡 15 min,离心 20 min,将上清液转移到前面的小烧杯中,在电热板上加热至小体积,分别加入 5 mL HNO₃ 和 5 mL H₂O₂,加热至透明,随后过滤定容,滤液中的 Pb 含量用火焰原子吸收分光光度法测定,并计算 Pb 的淋洗率。

1.2.3 淋洗时间对 Pb 去除率的影响试验。分别称取 1 g 被污染土壤置于一系列 50 mL 离心管中,分别加入 30 mL 上述淋洗液,振荡 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、12.0 h,设置蒸馏水对照组,每处理重复 3 次。离心 20 min,随后将淋洗液转移到 100 mL 小烧杯中,向上述残渣中继续加入 16 mL 蒸馏水,振荡 15 min,离心 20 min,将上清液转移到前面的小烧杯中,在

电热板上加热浓缩至小体积,分别加入 5 mL HNO_3 和 5 mL H_2O_2 ,加热至透明,随后过滤定容,滤液中的 Pb 含量用火焰原子吸收分光光度法测定,并计算 Pb 的淋洗率。

1.2.4 淋洗次数对 Pb 去除率的影响试验 分别称取 1 g 被污染土壤置于一系列 50 mL 离心管中,分别加入 30 mL 上述淋洗液,振荡 4 h,离心 20 min,随后将淋洗液转移到 100 mL 小烧杯中,在电热板上加热至小体积,分别加入 5 mL HNO_3 和 5 mL H_2O_2 ,加热至透明,随后过滤定容,滤液中的 Pb 含量用火焰原子吸收分光光度法测定,并计算 Pb 的第 1 次淋洗率。然后向固体残渣中加入相同条件的淋洗液,相同方法测定并计算 Pb 的第 2、3 次淋洗率。

2 结果与分析

2.1 蒸馏水对 Pb 去除率的影响 用 30 mL 蒸馏水淋洗 Pb 污染土壤,振荡离心,检测上清液 Pb 的含量。结果显示,去离子水中几乎测不到 Pb 含量,说明去离子水几乎不能淋洗出土壤中的 Pb 元素。

2.2 淋洗时间对 Pb 去除率的影响 从图 1 可以看出,淋洗时间从 0.5 h 增加到 4.0 h 时,淋洗率随着淋洗时间的延长而增大,而继续延长淋洗时间时,淋洗率并无明显的改变。因此,最佳淋洗时间为 4.0 h,最大淋洗率为 29.7%。

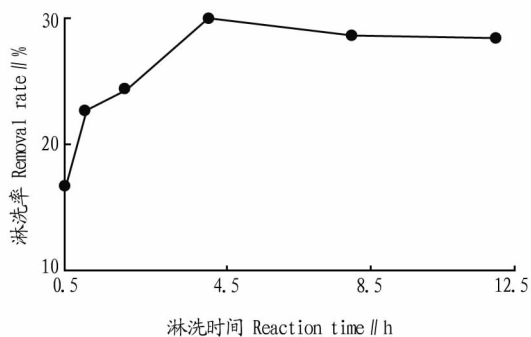


图 1 淋洗时间对土壤中 Pb 去除率的影响

Fig.1 Effect of reaction time on removal rate of Pb

2.3 液固比对 Pb 去除率的影响 从图 2 可以看出,随着固液比的增大,菠萝皮浸提液的淋洗率也呈提高趋势。这可能是由于淋洗剂用量增加,有机酸含量也相应增加,与重金属发生充分的反应,使得 Pb 得到解析,释放出来。

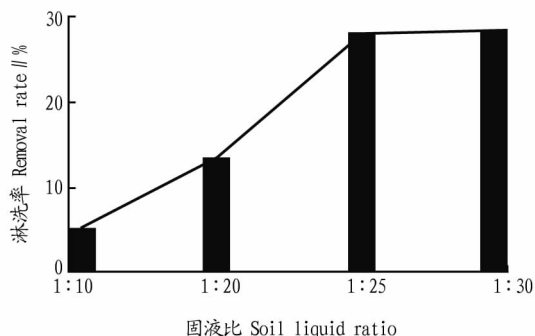


图 2 固液比对土壤中 Pb 去除率的影响

Fig.2 Effect of soil liquid ratio on removal rate of Pb

2.4 淋洗次数对 Pb 去除率的影响 从图 3 可以看出,随着淋洗次数的增加,Pb 的去除率明显降低,但每次都可以淋洗

出一部分重金属,第 1 次淋洗率为 29.7%,第 2 次为 19.4%,第 3 次淋洗率为 8.5%,3 次累计可去除土壤中 57.5% 的 Pb。可见,菠萝皮浸提液对土壤中 Pb 的去除率明显。

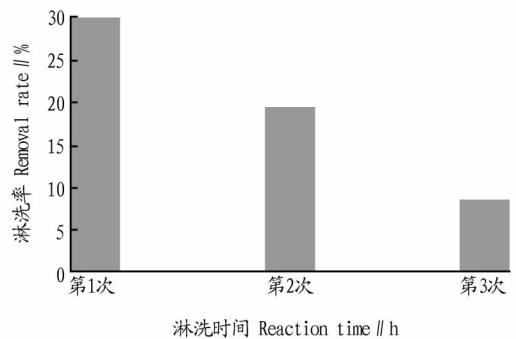


图 3 淋洗次数对土壤中 Pb 去除率的影响

Fig.3 Effect of washing time on removal rate of Pb

3 结论

(1) 菠萝皮中可能含有大量的柠檬酸和其他小分子有机酸,这些有机酸能够降低土壤 pH,从而能够提取出一部分酸提取态重金属,另一方面,这些有机酸也属于一种天然螯合剂,从而通过螯合作用提取出其他形态的重金属,这可能是菠萝皮浸提液起到一定淋洗效果的作用机制。

(2) 菠萝皮浸提液能起到一定的淋洗效果,虽然可能不及一些化学试剂淋洗效果好,但是菠萝皮浸提液不会对土壤造成二次污染,相应还可以提高土壤的肥力,这不仅减少了水果皮对环境的污染,还达到了“以废治废,变废为宝”的目的。虽然这些水果皮的淋洗效果不及其他化学试剂,但是可以通过增加淋洗次数来达到理想的处理效果。

(3) 时间是影响淋洗率的一个重要因素,淋洗时间过短或者过长都难以达到理想的淋洗效果。该试验菠萝皮浸提液的最佳淋洗时间为 4 h。

(4) 菠萝皮对 Pb 的淋洗率最高可达 57.5%,可见,菠萝皮是一种理想的修复重金属污染土壤的生物材料,对土壤的有机质及营养成分影响较小,甚至可以补充一定的养分。

参考文献

- [1] 陈怀满. 环境土壤学: 世纪环境科学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2010.
- [2] SINGH O V, LABANA S, PANDY G, et al. Phytoremediation: An overview of metallic ion decontamination from soil[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2003, 61(5/6): 405-412.
- [3] 王冠群. 中国大百科全书: 环境科学[M]. 北京: 中国大百科全书出版社, 1980.
- [4] 王慧忠, 何翠屏, 赵楠. 铅对草坪植物生物量与叶绿素水平的影响[J]. 草业科学, 2003, 20(6): 73-75.
- [5] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 152(1): 1-31.
- [6] 鲍桐, 孙丽娜, 孙铁珩, 等. 重金属污染土壤植物修复技术强化措施研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(S2): 458-462.
- [7] 龙新究, 杨肖娥, 倪吾钟. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002, 13(6): 757-762.
- [8] ANDRADE M D, PRASHER S O, HENDERSHOT W H. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils[J]. Environmental pollution, 2007, 147(3): 781-790.
- [9] ELKHATIB E A, MAHDY A M, SALEH M E, et al. Kinetics of copper desorption from soils as affected by different organic ligands[J]. International journal of environmental science & technology, 2007, 4(3): 331-338.

林,原承包关系和林木所有权不变,景观资源由受益的旅游经营单位有偿使用。

2.8 落实还权于民的惠农政策 严格保护林农的林地承包经营权,建立林业承包合同仲裁机构,畅通林农权利维护渠道,实行育林基金返还制度。返还的育林基金专项用于迹地更新造林。简化林农采伐林木的计划指标办证程序,对集中连片造林达到规定面积的单独编制经营方案,按经营方案自主采伐。建立森林保险保费的财政补贴机制,公益林的保费由财政全额承担,商品林的保费由财政给予补助。对流转后形成规模经营的林木林地,有关部门在项目安排上给予优先考虑^[6]。对林地流转导致失地或因林权抵押暂无林地经营造成经济暂时困难的林农,政府和有关部门应在扶贫或农业综合开发项目上给予优先安排。

3 讨论

(1)林业产权市场化经营适应了林业生产力发展的需要,洪江市推进林业产权市场化经营路径的选择具有现实可行性。通过流转,洪江市林业规模经营面积占该市林地面积的10%左右,总面积规模达到1.5万hm²。规模经营的近成熟林森林蓄积225 m³/hm²,高出全市平均值5倍,规模经营效益凸显。林改启动以来,林业吸引社会及银行贷款资金1.5亿元,造林1.0万hm²。以华宇竹业为龙头的规模竹木加工企业达到了3家,带动了林业经济的全面活跃,农民来自林业的收入持续增加。洪江市林业产权市场化经营得到了国家有关部门和学者的肯定,原湖南省周强省长、国家林业局局长张建龙先后亲临洪江市视察指导。《洪江市林业产权市场化体系建设方案》通过了省林业厅组织的专家论证,洪江市林业产权市场化体系建设被农业部列入国务院农村改革第二轮怀化试验区项目序列,相关做法被联合国粮农组织写入案例报告。

(2)洪江市林业产权市场化经营虽然取得了一定成效,但缺乏国家政策的支持和法律的保障,后续发展仍保障乏

力。①洪江市林业产权交易中心交易量呈逐年下降趋势,主要受3个方面因素的影响,一是交易成本较高,交易各方利益诉求不平衡,双向5%的交易费用占交易额比重过大,影响了交易的积极性,大量家庭承包经营的林业产权过于碎化,不具交易性。二是交易品种单一,主要是成熟林的交易受林业生产周期性的性质以及前些人工林造林年度造林数量决定。三是受政策的影响,湖南省实施森林禁伐减伐3年行动在客观上抑制了需求。②林业经营周期长、森林火灾、病虫害等不可控风险因素,使经营林业交易风险较大,虽然洪江市注意到了这些风险因素,建立了相关制度,但全局性的风险非洪江市出台的地方政策所能化解,如森林保险保额过低,不足以抵消潜在的风险。③林业流转经营遭遇政策融资障碍,主要是流转经营的林地难以取得林地使用权证,而金融机构处于风险考虑,要求办理抵押时,林地使用权也要一并办理抵押手续。

(3)此外,国家应加大林业改革力度,建立财政支持林业发展的制度构架。建议适时修改森林法,将林业分类经营的原则编入森林法,改革森林限额采伐制度,对商品林业实行市场化管理。建立统一规范的森林资源评估、交易制度,维护交易公平。全面实施政策性森林保险制度,简化程序,提高保额,公益林保费由财政全额负担。通过立法建立流转林地使用权证制度。

参考文献

- [1] 《中国集体林产权制度改革主要政策问题研究》课题组. 农地制度和农村政策与集体林产权制度改革文献综述[J]. 林业经济,2010(12):40-50.
 - [2] 杨彩云. 农村土地使用权流转的模式、问题及对策研究[D]. 苏州:苏州大学,2011.
 - [3] 陈洁. 兰考县农村土地流转研究[D]. 开封:河南大学,2013.
 - [4] 张磊. 德阳市县域经济发展问题研究[D]. 成都:西南财经大学,2009.
 - [5] 曾微. 全面深化我国集体林权制度改革的问题及对策研究[D]. 长沙:湖南师范大学,2015.
 - [6] 刘谷生. 农村土地抛荒问题及其治理研究[D]. 长沙:湖南师范大学,2012.
- (上接第61页)
- [10] 张华,朱志良,张丽华,等. 天冬氨酸和柠檬酸对污泥中重金属萃取的比较研究[J]. 环境科学,2008,29(3):733-737.
 - [11] 黄细花,卫泽斌,郭晓方,等. 套种和化学淋洗联合技术修复重金属污染土壤[J]. 环境科学,2010,31(12):3067-3074.
 - [12] RAMAMURTHY A S, VO D, LI X J, et al. Surfactant-enhanced removal of Cu(II) and Zn(II) from a contaminated sandy soil[J]. Water, air, & soil pollution, 2008, 190(1/2/3/4):197-207.
 - [13] ZHANG W H, TSANG D C W, LO I M C. Removal of Pb by EDTA-washing in the presence of hydrophobic organic contaminants or anionic surfactant[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 155(3):433-439.
 - [14] 曾敏,廖柏寒,曾清如,等. 3种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报,2006,25(4):979-982.
 - [15] 梁丽丽,郭书海,李刚,等. 柠檬酸/柠檬酸钠淋洗铬污染土壤效果及弱酸可提取态铬含量的变化[J]. 农业环境科学学报,2011,30(5):881-885.
 - [16] TAMPOURIS S, PAPANIOPI N, PASPALIARIS I. Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques[J]. J Hazard Mater, 2001, 84(2/3):297-319.
 - [17] 赵娜,崔岩山,付威,等. 乙二胺四乙酸(EDTA)和乙二胺二琥珀酸(EDDS)对污染土壤中Cd、Pb的浸提效果及其风险评估[J]. 环境化学,2011,30(5):958-963.
 - [18] BARKA N, ABDENNOURI M, MAKHFOUK M E, et al. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2013, 1:144-149.
 - [19] LÓPEZ-MESAS M, NAVARRETE E R, CARRILLO F, et al. Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step[J]. Chemical engineering journal, 2011, 174(1):9-17.
 - [20] WITEK-KROWIAK A, SZAFRAN R G, MODELSKI S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent[J]. Desalination, 2011, 265(1):126-134.