

## 柠檬酸废水联合豆科植物修复镉污染土壤的影响研究

王瑛, 罗鹏, 刘林 (绵阳师范学院资源环境工程学院, 四川绵阳 621000)

**摘要** [目的]探究柠檬酸废水施加对植物镉吸收效率的影响。[方法]在植物生长过程中施加柠檬酸废水,使用 Tessier 五步连续提取法检测土壤中镉形态的变化情况。[结果]添加柠檬酸废水能够提高植物对总镉的吸收,并且吸收效率随着施加柠檬酸废水浓度的升高及试验时间的延长而升高。与总镉吸收情况不同的是75%的柠檬酸废水浓度对可交换态镉的吸收效率最高。在整个试验周期中,土壤中可交换态镉在总镉中的占比都有所提升,其中75%的柠檬酸废水处理下可交换态镉在总镉中的占比提升最明显;残渣态镉及碳酸盐结合态在总镉中的比例则出现了逐渐下降的趋势;而铁锰氧化态和有机态的占比在试验周期内没有明显变化。[结论]随着柠檬酸废水的施加,残渣态镉和碳酸盐结合态镉有向可交换态镉转化的趋势。其中,高浓度柠檬酸废水(如75%与100%)转化趋势比低浓度柠檬酸废水及去离子水更明显。

**关键词** 镉污染;植物修复;低分子量有机酸;柠檬酸废水;Tessier 五步连续提取法

中图分类号 X53 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)14-0069-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.14.019



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

### Effect of Citric Acid Wastewater on Enhancing Phytoremediation of Cd Contaminated Soil

WANG Ying, LUO Peng, LIU Lin (School of Resource and Environment Engineering, Mianyang Teachers' College, Mianyang, Sichuan 621000)

**Abstract** [Objective] To explore effects of citric acid wastewater on plant cadmium absorption efficiency. [Method] Citric acid wastewater was added into soil during the growth of plants, and the soil Cd was divided into five forms by Tessier classification method to understand the dynamic changes of Cd in soil. [Result] Results showed that citric acid wastewater increased the adsorption of total Cd by plants and the adsorption rates were rising with the increasing of citric acid wastewater concentrations and prolong of time. Different to the total Cd, the highest adsorption rates of exchangeable Cd occurred under the 75% relative concentration of citric acid wastewater. During the whole test, the proportion of exchangeable Cd was increased, especially under the treatment of 75% citric acid wastewater; the proportions of residual Cd and carbonate-bounding Cd were decreased gradually; while proportions of Fe-Mn oxidation Cd and organic Cd didn't change significantly. [Conclusion] With the application of citric acid wastewater, residual Cd and carbonate-bounding Cd have a tendency to convert to exchangeable Cd. Among them, the conversion trend of high concentration citric acid wastewater (such as 75% and 100%) is more obvious than that of low concentration citric acid wastewater and deionized water.

**Key words** Cadmium contamination; Phytoremediation; Low molecular weight organic acid; Citric acid wastewater; Tessier five-step continuous extraction method

土壤镉污染是一个世界范围的环境问题。2014年4月17日公布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,镉的点超标比例占全国所有调查点位的7%<sup>[1]</sup>。由于镉污染问题突出,有关镉污染土壤的修复研究也得到了广泛关注。众多研究人员发现,普遍存在于土壤和根系分泌物中的低分子量有机酸会对土壤中镉的形态和生物有效性产生影响<sup>[2-4]</sup>。有机酸包括了柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、草酸及酒石酸等多种有机酸类型<sup>[5-7]</sup>。基于低分子量有机酸对土壤镉生物有效性的影响,众多学者研究了有机酸对镉污染土壤的修复作用。其中,柠檬酸对镉污染土壤的修复作用也被众多学者所认可<sup>[8-10]</sup>。目前关于有机酸对土壤镉生物有效性的影响研究主要集中在2个方面:①利用外源有机酸对土壤镉生物有效性的影响,其成本较高,一般仅限于实验室研究,不适合大规模推广;②利用植物根际产生或土壤环境中存在的有机酸,其量通常受到植物生长及外界环境的影响较大。因此,寻找廉价的有机酸是修复镉污染土壤的可行途径。

柠檬酸废水是一种高浓度有机废水,主要以红薯根、玉米秸秆等农作物为生产原料,通过深层发酵法来进行生产,其成分大多可通过微生物降解的方式去除,对环境比较友

好<sup>[11-12]</sup>。已有相关学者利用柠檬酸废水对镉污染土壤的修复进行了研究。如顾莹莹等<sup>[13-14]</sup>研究了可能对柠檬酸废水修复镉污染土壤产生影响的相关因素(如pH、柠檬酸废水浓度及主要作用成分),同时也利用柠檬酸工业废水强化电化学法对镉污染土壤进行了修复。大部分涉及有机酸修复镉污染土壤的研究都仅限于对总镉生物有效性变化的阐述,鲜见对修复过程中涉及的镉形态转化比较详尽的相关研究。鉴于此,笔者主要研究在镉污染条件下施加柠檬酸废水对土壤中有有效态Cd含量及Cd形态组成的影响,同时探究柠檬酸废水施加对植物吸收镉效率的影响,以期能为植物修复土壤重金属污染提供理论依据。

## 1 材料与方法

**1.1 供试土壤** 所用土壤取自四川省绵阳市高新区,深度为0~20 cm。土壤经风干、碾碎、过1 mm筛、混匀后贮存备用。土壤基本理化性质为pH 7.4,有机质2.7 g/kg、总氮843.3 mg/kg、总磷412.9 mg/kg、总镉0.92 mg/kg。

**1.2 柠檬酸工业废水** 试验所用的柠檬酸废水是根据典型柠檬酸废水的主要化学成分配制而成<sup>[14]</sup>,pH 3.9,其成分比如表1所示。

**1.3 试验设计** 采用土培盆栽,称取32 kg过1 mm筛的风干土壤,按照2.5 mg/kg Cd向土壤投加CdNO<sub>3</sub>,为保证植物生长,1 kg土分别施N(以尿素计)50 mg、P(以KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>计)

**基金项目** 四川省教育厅青年基金项目(18ZB0301)。

**作者简介** 王瑛(1985—),女,浙江临安人,讲师,博士,从事环境污染与防治研究。

**收稿日期** 2019-12-25

30 mg、K (以  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  计) 30 mg, 每盆 (高 10.5 cm、内径 16.5 cm) 装土 2 kg, 培育 7 d。

表 1 柠檬酸工业废水的化学组成

Table 1 Properties of citric acid wastewater

成分 Component	浓度 Concentration mg/L	成分 Component	浓度 Concentration mg/L
柠檬酸 Citric acid	3 000.0	$\text{Cl}^-$	984.4
醋酸 Acetic acid	5 500.0	$\text{NH}_4^+$	45.1
$\text{SO}_4^{2-}$	2 001.1	$\text{Na}^+$	958.9
$\text{Ca}^{2+}$	504.5		

试验设置不同柠檬酸废水浓度梯度: 0、50%、75% 和 100% 的原废水浓度 (表 1), 共 4 个处理, 每个处理 2 次重复, 另外设置有无植物对照, 共计 16 盆。其中 8 盆每盆播入 10 粒饱满健康的大豆, 10 d 后定苗 3 株, 另外 8 盆作为对照处理。每 5 d 浇灌 1 次不同浓度柠檬酸废水, 每次 50 mL, 每周采集 1 次土样并测定各镉形态浓度, 共采集 35 d。

**1.4 测定方法** 土壤经自然风干后, 过 20 目筛, 供分析测定。土壤 pH、有机质均采用常规分析方法测定。

土壤总镉采用原子吸收光谱法测定。土壤各种镉形态采用 Tessier 五步连续法提取<sup>[15]</sup>, 并用原子吸收光谱法测定各形态含量。

**1.5 数据处理与分析** 所有数据采用 Microsoft Excel 2016 进行统计分析并制图。相关结果计算公式如下:

植物对镉的吸收率 =

$$\frac{\text{试验前土壤中镉浓度} - \text{试验周期内土壤中镉浓度}}{\text{试验前土壤中镉浓度}} \times 100\%$$

## 2 结果与分析

**2.1 柠檬酸废水施加对植物镉吸收效率的影响** 不同浓度柠檬酸废水及去离子水对植物吸收土壤总镉的影响明显 (图 1), 随着柠檬酸废水浓度的升高, 植物对土壤总镉的吸收率就越高。同时, 随着时间的延长, 植物对土壤总镉的吸收率也逐渐升高, 在 100% 柠檬酸废水的作用下, 植物对土壤总镉的吸收率从第 1 周的 19% 增加到第 5 周的 44.4%; 浓度为 75% 的柠檬酸废水将植物对土壤总镉吸收率从 2% 提高到 37.5%; 浓度为 50% 的柠檬酸废水则将植物对土壤总镉吸收率从 22.7% 提高到 37.5%。然而, 去离子水对植物吸收总镉的效率随着时间的延长没有明显变化, 在试验周期内的变化范围为 5%~8%。这说明柠檬酸废水的施加可以提高植物对总镉的吸收效率, 并且柠檬酸废水浓度越高越有利于植物对总镉的吸收, 同时吸收效率也随着时间延长而增加。

与总镉不同的是, 可交换态镉作为最容易被植物吸收的镉形态, 在 75% 的柠檬酸废水作用下最有效地促进了植物对其的吸收, 而且在整个试验周期内, 植物对可交换态镉的吸收率呈现了先上升后下降的趋势, 其峰值出现在第 3 周至第 4 周, 分别为 96.0% 和 97.4%。然而, 原始浓度及 50% 浓度柠檬酸废水以及去离子水对植物吸收可交换态镉的效率区别不大, 而且在整个试验周期内没有出现较大的起伏。

植物对土壤总镉与可交换态镉的吸收情况有所差异, 这

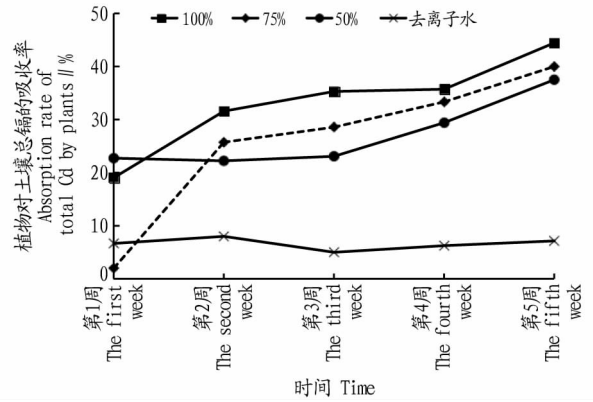


图 1 不同浓度柠檬酸废水施加对植物总镉吸收率的影响

Fig.1 Effect of concentrations of citric acid wastewater on absorption rate of total Cd by plants

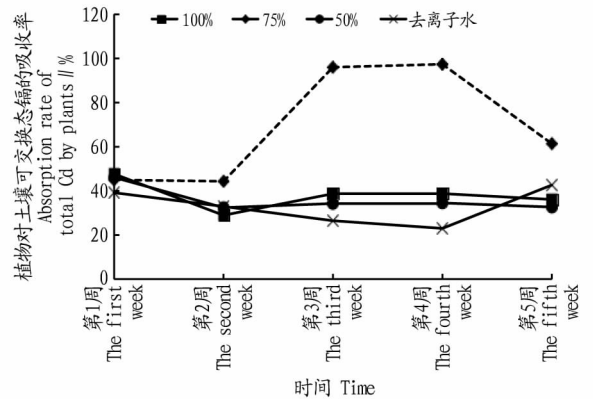


图 2 不同浓度柠檬酸废水施加对植物可交换态镉吸收率的影响

Fig.2 Effect of concentrations of citric acid wastewater on absorption rate of exchangeable Cd by plants

说明植物可能除了能够直接吸收可交换态镉以外, 对其他形态镉也有所吸收。此外, 总镉的吸收效率随着柠檬酸废水浓度的升高和试验时间的延长而升高, 然而可交换态镉则在 75% 柠檬酸废水的处理下达到最高的吸收效率, 并在试验的第 3 至第 4 周达到峰值, 说明可交换态镉的释放受到柠檬酸废水浓度和 pH 影响较大, 这是由于柠檬酸的施加对于土壤重金属生物有效性的影响是多方面的, 一方面能够增加土壤重金属的溶解, 但另一方面柠檬酸作为一种有机物质, 又可以增加土壤中重金属的非饱和和吸附点位<sup>[15]</sup>。因此中等浓度的柠檬酸废水对于可交换态镉的释放效果最佳。

**2.2 柠檬酸废水施加对土壤镉形态的影响** 在不同浓度柠檬酸废水及去离子水的处理下, 随着试验时间延长, 可交换态镉在总镉中的占比都有所提升。其中 75% 的柠檬酸废水处理下可交换态镉在总镉中的占比提升最明显, 从 29.1% 提升到 43.4%。原始浓度的柠檬酸废水将可交换态镉的比例从 30.2% 提升到 39.7%, 50% 的柠檬酸废水将可交换态镉的比例从 29.3% 提升到 35.1%, 去离子水则将该比例从 21.4% 提高到 27.5%。然而随着试验时间的延长, 难被植物吸收的残渣态镉在总镉中的比例则出现了逐渐下降的趋势, 其中原始浓度的柠檬酸废水将该残渣态镉的比例从 9.8% 降至 4.8%, 75% 的柠檬酸废水处理下残渣态镉的比例从 15.7% 降

至2.2%。50%的柠檬酸废水将残渣镉的比例从12.2%降至1.7%，去离子水则将残渣镉的比例从13.9%降至3.6%。此外，碳酸盐结合态镉占比在所有处理下都呈现一定程度的下降趋势，而铁锰氧化态镉和有机态镉的占比在试验周期内无明显变化。这说明随着柠檬酸废水的施加，残渣态镉和碳酸盐结合态镉有向可交换态镉转化的趋势。高浓度柠檬酸废水(如75%与100%)转化趋势比低浓度柠檬酸废水及去离子水更高，这与黄翠红等<sup>[16-19]</sup>的研究结果相符。他们认为柠檬

酸在低浓度时对土壤pH的改变较小，对金属离子活性的提高作用不明显，但在高浓度时，可以使得被氧化物固定的重金属释放出来，提高其在土壤中的可溶性。同时柠檬酸浓度为75%时，转化的趋势比其他处理更高，这同样是由于柠檬酸的施加一方面能够增加土壤镉的溶解，但另外一方面又可以增加土壤中重金属的非饱和吸附点位<sup>[15]</sup>。因此，当柠檬酸浓度过高时(如原始浓度柠檬酸废水)，反而出现可交换态镉比例下降的趋势。

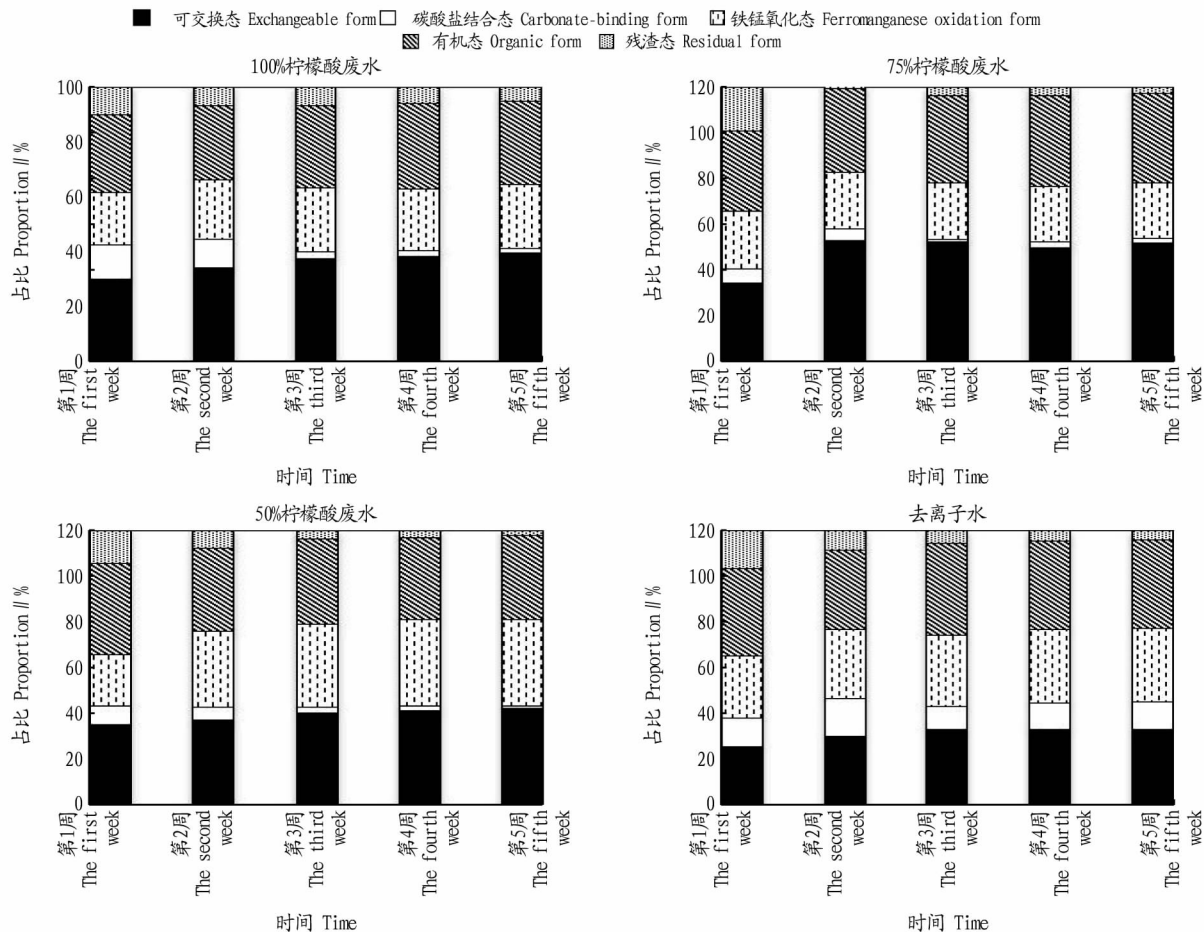


图3 不同柠檬酸废水浓度处理下各镉形态占比变化

Fig.3 Changes of proportions of different Cd forms in total Cd under different concentrations of citric acid wastewater

### 3 结论

(1) 植物对总镉的吸收效率随着柠檬酸废水浓度的增加及处理时间延长而上升，但75%的柠檬酸废水对植物吸收可交换态镉的吸收作用最强，并且峰值出现在处理的第3周至第4周。

(2) 在柠檬酸废水的作用下，可交换态镉在总镉中的比例呈现上升趋势，其中75%的柠檬酸废水处理下可交换态镉在总镉中的占比提升最明显，然而随着试验时间延长，难被植物吸收的残渣态镉在总镉中的比例则出现了逐渐下降的趋势，碳酸盐结合态占比在所有的处理下都呈现一定程度的下降趋势，而铁锰氧化态和有机态的占比在试验周期内无明显变化。

(3) 可以预见，在强化植物修复重金属Cd污染土壤方面，柠檬酸废水具有潜在应用前景。

### 参考文献

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[J].国土资源通讯,2014(8):26-29.
- [2] 廖敏,黄昌勇.黑麦草生长过程中有机酸对镉毒性的影响[J].应用生态学报,2002,13(1):109-112.
- [3] 谢晓梅,翁隼.有机酸对镉在土壤矿物上吸附特征的影响[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2003,29(2):210-214.
- [4] 张敬锁,李花粉,衣纯真,等.有机酸对活化土壤中镉和小麦吸收镉的影响[J].土壤学报,1999,36(1):61-66.
- [5] TAGHIPOUR M, JALALI M. Effect of low-molecular-weight organic acids on kinetics release and fractionation of phosphorus in some calcareous soils of western Iran [J]. Environmental monitoring and assessment, 2013, 185 (7): 5471-5482.
- [6] AOKI M, FUJII K, KITAYAMA K. Environmental control of root exudation of low-molecular weight organic acids in tropical rainforests [J]. Ecosystems, 2012, 15 (7): 1194-1203.
- [7] 李仰锐,徐卫红,刘吉振,等.有机酸对土壤中镉形态及其生物有效性影响的研究进展[J].广东微量元素科学,2005,12(4):12-17.

(下转第77页)

相关性;7月 MODIS NDVI 与当月、前期 1 月、2 月地表温度的相关性均表现出弱相关;8月 MODIS NDVI 与前期 1 月、2 月的地表温度均呈弱正相关,与当月地表温度呈弱负相关;9月 MODIS NDVI 与当月、前期 1 月、2 月的地表温度均呈正相关,与当月地表温度相关性显著,与前期 1 月、2 月地表温度相关性弱;10月 MODIS NDVI 与当月、前期 2 月的地表温度呈正弱相关性,与前期 1 月地表温度呈弱负相关。

### 3 结论

通过研究得出,GIMMS NDVI 和 MODIS NDVI 具有一致性,二者对植被 NDVI 均具有很好的指示作用。1982—2010 年,植被 NDVI 最低值出现在 2003 年,最高值出现在 1989 年;1988—2004 年,植被波动趋势明显,2004 年后,植被增长趋势逐渐放缓,趋于平稳。地表覆盖变化趋势上,地表植被改善的区域明显大于植被退化的区域。这与当地的人类活动和生产建设活动息息相关,前期黑龙江多年冻土区的居民环境意识薄弱,对生态环境破坏严重,乱砍乱划,破坏森林和草地以及动植物;后期,国家开始出台相关法律法规对黑龙江多年冻土区的生态环境进行保护,对已破坏地区进行修复,鼓励地方居民退耕还林,加大教育和宣传,提高人们对冻土区生态环境的保护意识,使黑龙江省多年冻土区的森林和植被得到慢慢恢复。1982—2010 年,黑龙江省多年冻土区植被 NDVI 与地表温度具有较强的相关性,年际变化总趋势较为相似,具有同期性。在 1982—2006 年,5 月 NDVI 与地表温度为显著正相关,6 月相关性很弱,7、9、10 月表现出低度相关,8 月则相关性显著;在 2002—2010 年,5、10 月为低度相关,6 月为显著相关,7—8 月相关性较弱,9 月为显著正相关。

### 参考文献

- [1] 杨建平,杨岁桥,李曼,等.中国冻土对气候变化的脆弱性[J].冰川冻土,2013,35(6):1436-1445.
- [2] 杨建平,丁永建,方一平,等.冰冻圈及其变化的脆弱性与适应研究体系[J].地球科学进展,2015,30(5):517-529.
- [3] 臧淑英.黑龙江地理[M].北京:北京师范大学出版社,2014:19-50.
- [4] 贾虎军,杨武年,周丹,等.基于 MODIS 地表温度和归一化植被指数的生态环境变化分析[J].遥感信息,2014,29(3):44-49.
- [5] 田野,徐恒力,刘双,等.基于归一化植被指数变化分级的千山植被变化[J].中国水土保持,2010(1):25-28,60.

(上接第 71 页)

- [8] 高彦征,贺纪正,凌婉婷.有机酸对土壤中镉的解吸及影响因素[J].土壤学报,2003,40(5):731-737.
- [9] 王金贵,吕家珑,李宗仁.小分子有机酸对六种典型土壤中镉吸附-解吸的影响[J].土壤通报,2013,44(6):1501-1507.
- [10] 胡群群,李志安,黄宏星,等.柠檬酸促进土壤镉解吸的机理研究[J].生态环境学报,2011,20(Z2):1338-1342.
- [11] 朱世琴,朱为宏.柠檬酸废水处理的研究进展[J].工业水处理,2002,22(3):1-5.
- [12] 高年发,杨枫.我国柠檬酸发酵工业的创新与发展[J].中国酿造,2010(7):1-6.
- [13] 顾莹莹,付融冰,李鸿江.柠檬酸工业废水强化镉污染土壤的电化学法修复[J].化工学报,2014,65(8):3170-3177.

- [6] 樊风雷,邱茂慧.基于归一化植被指数的广州市植被时间变化分析[J].广东农业科学,2012,39(6):1-3,7.
- [7] WANG J,RICH P M,PRICE K P.Temporal responses of NDVI to precipitation and temperature in the central Great Plains,USA[J].International journal of remote sensing,2003,24(11):2345-2364.
- [8] 闫俊杰,乔木,周宏飞,等.基于 MODIS/NDVI 的新疆伊犁河谷植被变化[J].干旱区地理,2013,36(3):512-519.
- [9] 白建军,白江涛,王磊.2000~2010 年陕北地区植被 NDVI 时空变化及其与区域气候的关系[J].地理科学,2014,34(7):882-888.
- [10] XU Y F,YANG J,CHEN Y N.NDVI-based vegetation responses to climate change in an arid area of China[J].Theoretical and applied climatology,2016,126(1/2):213-222.
- [11] 陈京华.祁连山植被 NDVI 变化特征及其对气候变化的响应[D].兰州:西北师范大学,2016.
- [12] 邵霄怡,李奇虎,王书民.GIMMS 和 MODIS 在黄土高原地区植被监测中的应用[J].长江科学院院报,2017,34(5):141-145.
- [13] 刘宪锋,潘耀忠,朱秀芳,等.2000—2014 年秦巴山区植被覆盖时空变化特征及其归因[J].地理学报,2015,70(5):705-716.
- [14] 张学珍,郑景云,何凡能,等.1982—2006 年中国东部秋季植被覆盖变化过程的区域差异[J].自然资源学报,2013,28(1):28-37.
- [15] 孙广友,于少鹏,王海霞.大小兴安岭多年冻土的主导成因及分布模式[J].地理科学,2007,27(1):68-74.
- [16] 陈云浩,李晓兵,史培军.中国西北地区蒸发散量计算的遥感研究[J].地理学报,2001,56(3):261-268.
- [17] 张莲芝,李明,吴正方,等.基于 SPOT NDVI 的中国东北地表植被覆盖动态变化及其机理研究[J].干旱区资源与环境,2011,25(1):171-175.
- [18] TUCKER C J,NEUCOMB W W,LOS S O,et al.Mean and inter-year variation of growing-season normalized difference vegetation index for the Sahel 1981-1989[J].International journal of remote sensing,1991,12(6):1133-1135.
- [19] MILICH L,WEISS E.GAC NDVI interannual coefficient of variation (CoV) images;Ground truth sampling of the Sahel along north-south transects[J].International journal of remote sensing,2000,21(2):235-260.
- [20] USMAN M,LIEDL R,SHAHID M A,et al.Land use/land cover classification and its change detection using multi-temporal MODIS NDVI data[J].Journal of geographical sciences,2015,25(12):1479-1506.
- [21] 蔡博峰,于嵘.基于遥感的植被长时序趋势特征研究进展及评价[J].遥感学报,2009,13(6):1170-1186.
- [22] 朴世龙,方精云.最近 18 年来中国植被覆盖的动态变化[J].第四纪研究,2001,21(4):294-302.
- [23] LUNETTA R S,KNIGHT J F.Land-cover change detection using multi-temporal MODIS NDVI data[J].Remote sensing of environment,2006,105(2):142-154.
- [24] TOŠIĆ I.Spatial and temporal variability of winter and summer precipitation over Serbia and Montenegro[J].Theoretical and applied climatology,2004,77(1):47-56.
- [25] KENDALL M G.Rank correlation methods[M].London:Griffin,1970.
- [26] 索玉霞,王正兴,刘闯,等.中亚地区 1982 年至 2002 年植被指数与气温和降水的相关性分析[J].资源科学,2009,31(8):1422-1429.

- [14] GU Y Y,YEUNG A T.Desorption of cadmium from a natural Shanghai clay using citric acid wastewater[J].J Hazard Mater,2011,191(1/2/3):144-149.
- [15] 周东美,郑春荣,陈怀满.镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究[J].土壤学报,2002,39(1):29-36.
- [16] 黄翠红,孙道华,李清彪,等.利用柠檬酸去除污泥中镉、铅的研究[J].环境污染与防治,2005,27(1):73-75.
- [17] 杨仁斌,曾清如,周细红,等.植物根系分泌物对铅锌尾矿污染土壤中重金属的活化效应[J].农业环境保护,2000,19(3):152-155.
- [18] 陈娇君.外加秸秆与柠檬酸对土壤中铜和镉有效性的影响[D].郑州:河南农业大学,2011.
- [19] 郑明霞,冯流,刘洁,等.螯合剂对土壤中镉赋存形态及其生物有效性的影响[J].环境化学,2007,26(5):606-609.