

龚伟,任赫赢,孙可盈,等. IA-HBP对铅锌尾矿区土样重金属污染控制的影响[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(3): 105–114. Gong Wei, Ren Heying, Sun Keying, et al. Effects of IA-HBP for soil heavy metal pollution control in lead zinc tailings area[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(3): 105–114.

IA-HBP对铅锌尾矿区土样重金属污染控制的影响

龚伟^{1,2,3}, 任赫赢^{1,2}, 孙可盈^{1,2}, 陆盈^{1,2},
常亮亮^{1,2}, 李美兰^{1,2,3*}, 刘白玲³

(1. 商洛学院, 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000;
2. 商洛学院, 陕西省矿产资源清洁高效转化与新材料工程研究中心, 陕西 商洛 726000;
3. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 该文以衣康酸、三乙醇及乙二羧酸为原料成功合成衣康酸型超支化聚合物(IA-HBP), 并将其用于铅锌矿区土样中重金属的去除, 研究发现土样中Pb、Cd、Zn均能高效地被IA-HBP淋洗去除, 且在 $t=140\text{ min}$ 、施用浓度为3%、 $\text{pH}=4.0$ 及固液比=1:15时, IA-HBP对Pb、Cd、Zn的去除率分别为73.6%、78.6%和58.8%。土柱淋洗实验证明, IA-HBP适用于高浓度Pb污染土样的淋洗修复。相比于对照组而言, IA-HBP淋洗可提高土样的有机质含量和颗粒尺寸, 降低重金属的生态毒性, 为植物及微生物生长提供更有利的环境, 但随着IA-HBP的添加, IA-HBP分子结构中的羧基释放出大量的 H^+ , 表明IA-HBP淋洗过程易发生土样酸化问题。综合考虑, 结合IA-HBP的使用浓度对铅锌尾矿区土样重金属含量控制及植物、微生物生长情况来看, IA-HBP可应用于铅锌库区污染土样的生态修复。

关键词: 衣康酸; 超支化淋洗剂; 重金属; 污染控制; 淋洗

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **doi:** 10.19672/j.cnki.1003-6504.1809.24.338 **文章编号:** 1003-6504(2025)03-0105-10

Effects of IA-HBP for Soil Heavy Metal Pollution Control in Lead Zinc Tailings Area

GONG Wei^{1,2,3}, REN Heying^{1,2}, SUN Keying^{1,2}, LU Ying^{1,2},
CHANG Liangliang^{1,2}, LI Meilan^{1,2,3*}, LIU Bailing³

(1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China;
2. Shaanxi Engineering Research Center for Mineral Resources Clean & Efficient Conversion and New Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, China;
3. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The itaconic acid hyperbranched polymer (IA-HBP) was successfully synthesized using itaconic acid, triethanol, and ethylenedicarboxylic acid. And then the IA-HBP was used to leach the soil of lead-zinc mining areas. Static leaching experiments showed that the IA-HBP had excellent removal effects on Pb, Cd, and Zn in the soil. Moreover, when the leaching time was 140 min, the application concentration was 3%, pH 4.0, and the solid-liquid ratio was 1:15, the removal rates of Pb, Cd, and Zn were 73.6%, 78.6%, and 58.8%, respectively. In addition, the soil column leaching experiment proved that IA-HBP was suitable for leaching and remediation of high concentration Pb contaminated soil samples. Compared to the control group, the IA-HBP leaching could increase the organic matter content and particle size of soil, reduce the ecological toxicity of heavy metals, which could provide a more favorable environment for plant and microbial growth. However, with the addition of IA-HBP, the carboxyl groups of IA-HBP molecular structure could release a large amount of H^+ , indicating that soil acidification was prone to occur during the IA-HBP leaching process. Overall, based on the control of heavy metal content and the growth of plants and microorganisms in soil samples from lead-zinc tailings areas using IA-HBP concentration, IA-HBP could be applied for ecological restoration of polluted soil samples in lead-zinc tailings areas.

Key words: itaconic acid; hyperbranched washing agent; heavy metals; pollution control; elution

《环境科学与技术》编辑部: (网址) <http://tjks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) hjksyjs@vip.126.com

收稿日期: 2024-10-25; 修回 2024-12-09

基金项目: 陕西省自然科学基金面上项目(2023-JC-YB-108); 陕西省教育厅重点项目(22JS013); 商洛市科学技术研究发展项目(2021-Z-0001); 省级大学生创新创业计划项目(S202311396056)

作者简介: 龚伟(1987-), 副教授, 博士, 主要从事生态复合材料的研究, (电子信箱) gongwei-com@163.com; *通讯作者, 女, 副教授, 博士, 主要从事生态高分子材料的研究, (电子信箱) liecho2009@163.com。

铅锌矿山开采冶炼产生的铅锌尾矿具有较高的浸出毒性,其溶出的Pb、Cd、Zn等重金属离子会使铅锌矿区土壤酶失活,微生物数目减少,破坏土壤原生结构,同时土壤中的Pb、Cd等会通过食物链传递并富集,产生严重的生态环境问题,铅锌尾矿区土壤重金属污染控制已成为社会普遍关注的研究热点^[1-3]。如何有效地处理铅锌矿区周边土样中的重金属离子已迫在眉睫。

近年来,对铅锌尾矿矿区周边土壤重金属污染控制的治理技术主要包括物理技术、化学技术及生物技术^[4-7]。而化学淋洗技术通过溶解、螯合、迁移重金属,使重金属随着淋洗剂脱离出土样体系从而达到修复的效果,具有操作简便、处理周期短、去除重金属效率高、选择性好等优点而被广泛研究和应用。淋洗处理矿区重金属污染控制的核心在于淋洗剂的选择,目前常用的淋洗剂主要有螯合剂和表面活性剂两大类^[8-10]。由于EDTA、EDDS具有高效络合重金属离子的能力,使其成为目前应用最多的淋洗剂,虽然其对土样重金属的淋洗效率较高,但易破坏土体结构导致养分流失,且在土样中难降解,长期残留在土样中易造成二次污染,因此开发生物降解性能良好的新型淋洗剂成为该领域的迫切需求^[11-14]。而淋洗剂的去除效率、生态效应等性能与淋洗剂结构中络合重金属的官能团数量、络合产物的水溶性、淋洗条件等因素密切相关^[15]。近年来,人们发现,诸多小分子有机酸(如柠檬酸、酒石酸等)不仅能够实现重金属的有效去除,而且还具有良好的生物降解性,是应用潜力较广的淋洗剂^[16]。李丹丹等^[17]将柠檬酸应用到铬渣污染土样土柱淋洗实验当中,在浓度为0.5 mol/L,淋洗量达到水土比为2.88时,对土样总Cr去除率为29.3%,且土样中主要污染物Cr(VI)的去除率达到50.8%。Xiao等^[18]比较了低分子有机酸LMMOAs和EDTA、NTA、HCl对土样重金属的淋洗效果,在对Zn的去除率上,LMMOAs的效果更好,同时通过盆栽实验结果表明LMMOAs,特别是柠檬酸对植物的生长干扰较小,更适合用作土样淋洗剂。然而,在实际野外污染土样重金属的应用中,相比于本课题组前期制备的超支化型淋洗剂而言,此类淋洗剂

需要较大的投入量才能达到理想效果,从而限制了其应用^[19]。

超支化聚合物由于具有低黏度、良好的溶解性及大量可修饰的末端官能团等优势,近年来受到了学术界和工业界的广泛关注^[20,21]。例如,龚伟等^[22]将柠檬酸型超支化聚酰胺用于重金属污染土壤的修复,研究发现,柠檬酸型超支化聚酰胺对污染土壤中Pb、Cd和Zn均具有较好的去除效果,后期在进行土柱淋洗实验时发现该淋洗剂在溶液中易发生水解,使其淋洗重金属效果严重下降。鉴于此,本文将淋洗效率高且结构稳定的超支化聚酯类结构引入到淋洗剂的分子设计中,选取陕西省商洛市黑龙口镇中坪村铅锌矿区周边污染土样为研究对象,首先以衣康酸、三乙醇及乙二甲酸为原料成功合成结构稳定的衣康酸型超支化聚合物(IA-HBP),并测定了衣康酸型超支化淋洗剂在不同淋洗时间、浓度、固液比等条件对Pb、Cd、Zn淋洗效率的影响,然后通过BCR形态分析、SEM表征手段,探索Pb、Cd、Zn在淋洗过程的形态转化及生态效应,以期为铅锌矿区污染土样修复提供数据参考及理论支撑。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

衣康酸,分析纯,郑州阿尔法化工有限公司;乙二甲酸,分析纯,上海瀚思化工有限公司;N,N-二甲基甲酰胺,分析纯,安耐吉(上海)医药化学有限公司;三乙醇胺,分析纯,西亚化学科技(山东)有限公司;氢氧化钠,分析纯,西陇化工股份有限公司;盐酸,分析纯,西亚化学科技(山东)有限公司;醋酸,分析纯,富宇精细化工有限公司;牛肉膏,生化试剂,上海康朗生物科技有限公司;蛋白胨,生化试剂,上海研生生化试剂有限公司。

待测试的土样从陕西省商洛市黑龙口镇中坪村铅锌矿区的表层土样(0~50 cm)中采集,并置阴凉处风干,去除碎石、杂草后,将其研磨过100目(0.15 mm)筛,然后保存于自封袋中待测。并利用BCR分析法对供试土样进行Pb、Cd、Zn的化学形态进行了测定,结果如表1所示。

表1 陕西省商洛市黑龙口镇中坪村铅锌矿区污染土样中重金属的形态分布及含量
Table 1 Distribution and content of heavy metals in polluted soil samples from Zhongping Village lead zinc mining area, Heilongkou Town, Shangluo City, Shaanxi Province

重金属	重金属含量/(mg·kg ⁻¹)	弱酸提取态比例/%	可还原态比例/%	可氧化态比例/%	残渣态比例/%
Pb	1 327.59	14.79	17.92	59.41	7.88
Cd	216.74	16.21	19.82	59.46	4.51
Zn	711.03	11.56	26.14	49.26	13.04

SP100型傅里叶红外光谱仪(FTIR),美国PerkinElmer公司;Inspect S50型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;Ultima IV型X射线衍射(XRD)仪,日本Rigaku公司;PlasmaQuant MS型高灵敏度电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),耶拿分析仪器(北京)有限公司;SPX-250生化培养箱,深圳市三利世诺仪器公司。

1.2 衣康酸型超支化淋洗剂的制备

在N₂保护的条件下,将0.1 mol的衣康酸和一定

量的三乙醇胺加入到连有机机械搅拌器、冷凝管的三口瓶中,开启机械搅拌,保持搅拌速率为250 r/min,随后加入60 mL DMF,继续搅拌至反应物溶解后,开始升温至125℃后反应3.5 h,继续向反应釜中添加一定量的乙二甲酸,然后升温至130℃后反应4 h,此时样品呈现黄色,随后将样品采用旋转蒸发仪于105℃下蒸发浓缩,最后在100℃下真空干燥24 h,即得衣康酸型超支化淋洗剂。其反应如图1所示。

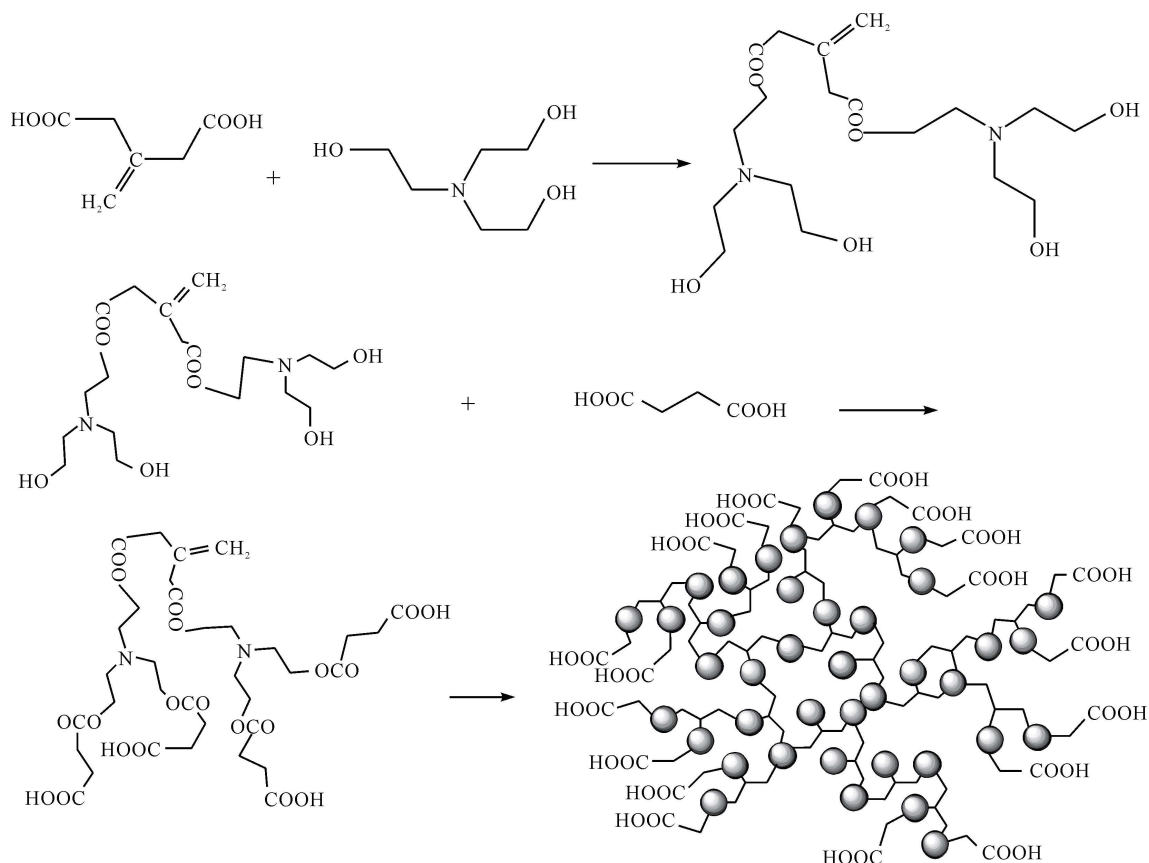


图1 衣康酸型超支化淋洗剂的制备
Fig.1 The preparation of IA-HBP

1.3 淋洗实验

1.3.1 静态淋洗实验

取2.5 g(± 0.005 g)筛后的土样样品(粒径 ≤ 0.15 mm)置于150 mL锥形瓶中,同时分别加入等量的衣康酸型超支化淋洗剂和醋酸溶液,然后将其分别放置于水浴恒温振荡器中振荡不同时间,将振荡后的混合液取出并置于高速离心机中离心5 min,分离取上清液,采用ICP-MS测定上清液中Pb、Cd、Zn含量。每组实验测定3次后取其平均值,并设置对照组。

考察等量的不同淋洗剂(衣康酸型超支化淋洗剂和醋酸)的淋洗效果,然后比较衣康酸型超支化淋洗剂的施用浓度(0~5%)、淋洗时间(20~360 min)、反应体系初始pH及固液比(1:5~1:30)等条件对Pb、Cd、Zn淋洗效率的影响。淋洗效率(W_E)的计算公式如下:

$$W_E = (w_1/w_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, w_1 为淋洗液中Pb、Cd、Zn含量,mg/kg; w_0 为淋洗前土样中Pb、Cd、Zn含量,mg/kg。

1.3.2 土柱淋洗实验

土柱淋洗实验^[23]使用PVC土柱管(直径10 cm、高度80 cm),管底部使用尼龙网包紧,在土柱下方放置烧杯收集淋出液。管内土柱分3部分进行填充:底部填入10 cm的石英砂,接着填入60 cm的待测试的土样,再填入10 cm的石英砂,每层土层间采用多次填充、压实,且各土层之间使用尼龙网分隔开来。

在pH=4、固液比=1:15的淋洗条件下进行土柱淋洗实验,采用4个浓度梯度处理土样,分别为0%、1%、2%、3%衣康酸型超支化淋洗剂。每次淋洗剂总使用量为1.5 L,分3次加入,每次加入500 mL,待前一次加入的淋洗液基本渗漏完再加入下一次的淋洗液。另外,土柱使用自来水浸泡过夜饱和后开始淋洗。土

柱底部放置烧杯接取淋出液,用ICP-MS测定淋出液中Pb、Cd、Zn的含量,以H₂O为对照实验。

淋洗结束后将土柱管内的待测土样收集,放置使其自然风干。风干后的土样参照《土样农化分析》测定其理化性质^[24]。采用pH计测定土样pH^[25];采用重铬酸钾容量法测定土样有机质含量^[25];采用凯氏定氮法测定土样中全氮含量^[25];采用HF-HCl-HNO₃微波消解法测定土样中重金属全量^[25];将淋洗前后的待测土样采用SEM分析土样颗粒的形貌特征。

1.3.3 重金属形态分析实验

对淋洗后土柱管内的待测土样进行重金属元素的形态分析,采用改进的BCR法^[26]进行分级提取,使用ICP-MS测定提取液中Pb、Cd、Zn的含量。

1.4 生态实验

1.4.1 植物栽培实验

将淋洗前及淋洗后土柱管内的待测土样作为研究对象,将定量的护坡草种子种植于待测土样中,定期观察植物的生长情况。

1.4.2 微生物实验

将淋洗前及淋洗后土柱管内的待测土样作为研究对象,利用多点混合法对土样进行采集,并采用平板计数法^[27]对其进行微生物分析。

2 结果与讨论

2.1 衣康酸型超支化淋洗剂的结构分析

图2为FTIR对IA-HBP的化学结构的分析。从图2可知,3 445 cm⁻¹处的强吸收振动峰为羧酸羟基O—H的伸缩振动吸收峰,1 735 cm⁻¹处的强峰为酯基或羧基中C=O伸缩振动吸收峰,表明衣康酸型超支化淋洗剂分子表面具有大量的羧基官能团;1 630 cm⁻¹处为C=C的特征伸缩振动峰,表明产物结构中含有碳碳双键,且1 153 cm⁻¹处为C—N的伸缩振动峰,这说明三乙醇胺与IA成功地发生了反应,另外,2 936 cm⁻¹处是亚甲基的C—H反对称伸缩振动吸收峰,1 397 cm⁻¹处的特征峰显示为乙二酸中—CH₂—的弯曲振动峰,同时结合相关文献^[28]可知,IA-HBP已制备成功。

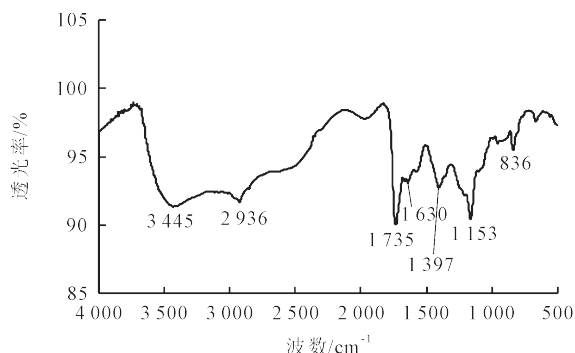


图2 IA-HBP的FTIR谱图
Fig.2 FTIR spectrum of IA-HBP

图3为IA-HBP的¹H-NMR谱图。从图3可知,当 $\delta=2.65 \times 10^{-6}$ 为端羧基中的羧基发生的化学位移;当 $\delta=2.8 \times 10^{-6}$ 时,表明衣康酸与三乙醇胺发生了酯化反应。当 $\delta=3.0 \times 10^{-6}$ 时,乙二酸中与羰基相连的亚甲基质子发生了化学位移。而且,通过GPC测定了IA-HBP的分子量,其结果如图4所示,所得IA-HBP的分子量为4 986,重均分子量为5 869,分子量分布宽度为1.177。结合FT-IR、¹H-NMR与GPC谱图数据可知,IA-HBP已被成功合成。

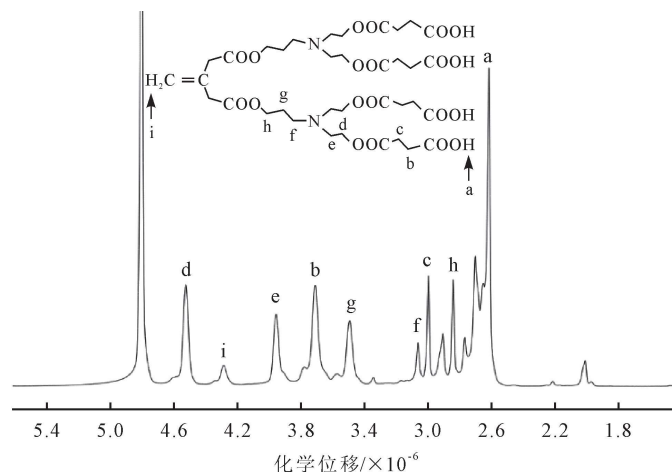


图3 IA-HBP的¹H-NMR谱图
Fig.3 ¹H-NMR spectrum of IA-HBP

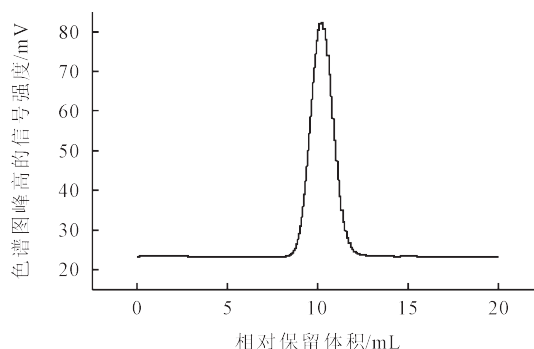


图4 IA-HBP的GPC
Fig.4 GPC analysis of IA-HBP

2.2 不同淋洗剂对铅锌尾矿区土样重金属的淋洗效果

由图5可见,去离子水对铅锌矿区土样中的重金属的淋洗效率极低,而IA-HBP和HAc对铅锌矿区土样中的重金属淋洗效果远远高于去离子水的淋洗效果,说明铅锌矿区土样中的Pb、Cd、Zn并非主要以水溶性离子形态存在,但IA-HBP和HAc的淋洗效率仍存在一定的差异,并且IA-HBP的淋洗效果均明显优于HAc的淋洗效果,这一研究结果表明IA-HBP对矿区土样中的Pb、Cd、Zn具有更加优异的结合能力,这可能与淋洗剂分子中含有不同数量的结合重金属离子的活性官能团(—COOH等)有关,相比于HAc而言,IA-HBP的分子结构含有更多的酯基与羧基,这些官能团能与矿区土样颗粒表面的阳离子吸附位点以及其他阴离子竞争Pb、Cd、Zn,并通过羧基的酸溶作

用和螯合作用解吸出土样表面的Pb、Cd、Zn,而且,IA-HBP分子呈现三维网络的超支化结构,能够提高其包裹重金属离子的概率,可进一步抑制重金属从IA-HBP上解吸下来的效率。另外,IA-HBP对铅锌尾矿区土样中Pb、Cd、Zn的淋洗效率为Cd>Pb>Zn,主要由于锌尾矿区土样中Cd的含量相对较低,另外,从重金属的形态分布及含量(表1)可知,土样中不稳定形态的Pb含量高于Zn的含量,淋洗剂进入土样后形成的带负电的有机配体更易与土样中非稳定态的Pb含氧酸根形成竞争^[29],从而使得更多的Pb得以解吸去除。

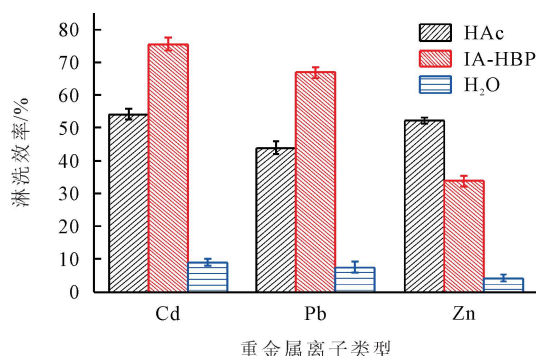


图5 不同淋洗剂对Pb、Cd、Zn淋洗效率的影响
Fig.5 The effect of different leaching agents on the leaching efficiency of Pb, Cd and Zn

2.3 淋洗时间对土样中重金属的淋洗效率

图6为IA-HBP在不同淋洗时间对土样中Pb、Cd、Zn的去除效率。结果显示,IA-HBP对重金属的去除可分为2个阶段,首先为快速去除阶段,IA-HBP在140 min内对Pb、Cd、Zn的最大淋洗效率分别69.3%、78.5%和54.1%;在140~360 min内为吸附-解吸动态平衡的慢速阶段。这主要是由于在淋洗起初阶段,不稳定形态的Pb、Cd、Zn与土样颗粒作用力较弱,使得IA-HBP能与不稳定形态的Pb、Cd、Zn发生快速的热力学反应,使得土样中Pb、Cd、Zn能够快速地从土样颗粒上解吸下来,导致Pb、Cd、Zn的浓度降低;但随着淋洗时间的延长,IA-HBP与土样接触越充分,一方面,此时IA-HBP与土样颗粒内部结合比较紧密的Pb、Cd、Zn发生络合反应越彻底,另一方面,已解吸的

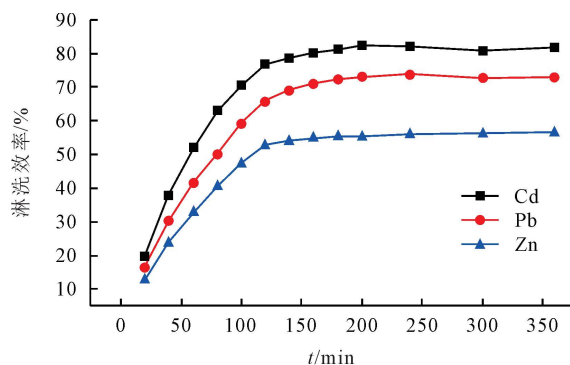


图6 淋洗时间对Pb、Cd、Zn淋洗效率的影响
Fig.6 The effect of leaching time on the leaching efficiency of Pb, Cd and Zn

Pb、Cd、Zn还可能再次与土样颗粒发生吸附作用,导致IA-HBP的淋洗效率减缓,最终趋于平衡。因此,结合淋洗效率与运行成本,建议IA-HBP作为淋洗剂处理土样中Pb、Cd、Zn时的 $t=140$ min左右为宜。

2.4 IA-HBP施用浓度对土样中重金属的淋洗效果

图7为IA-HBP施用浓度对土样中重金属的淋洗效果的影响。结果显示,随IA-HBP施用浓度的增加,IA-HBP的淋洗效率均呈现先快速上升后缓慢增加的变化规律,且在IA-HBP施用浓度为3%时,IA-HBP对Pb、Cd、Zn的去除率分别为69.1%、77.5%和54.1%;继续增加IA-HBP施用浓度,淋洗效率基本维持不变。这主要是由于IA-HBP施用浓度的增加,进入土样体系中的羧酸根离子含量增加,这些负离子型的有机配体能与土样中Pb、Cd、Zn络合,从而解吸出Pb、Cd、Zn,导致IA-HBP的淋洗效率均呈现先快速上升。但随着IA-HBP浓度增加,IA-HBP与Pb、Cd、Zn的配位、络合反应慢慢趋于平衡,Pb、Cd、Zn解吸也逐渐变缓最终趋于平衡。因此,综合考虑IA-HBP用量和淋洗效率,IA-HBP浓度宜控制在3%左右。

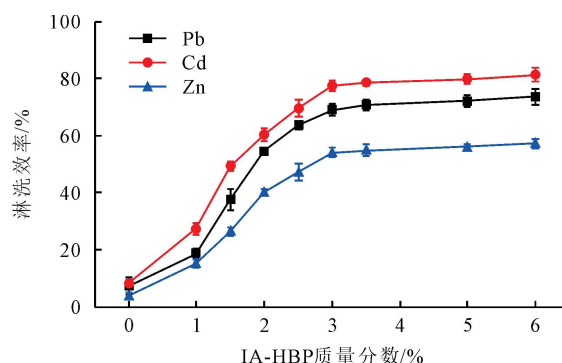


图7 IA-HBP施用浓度对Pb、Cd、Zn淋洗效率的影响
Fig.7 The effect of IA-HBP using concentration on the leaching efficiency of Pb, Cd and Zn

2.5 淋洗液pH对重金属的淋洗效果

由于淋洗环境中的pH直接会影响重金属吸附-解吸平衡以及金属络合物稳定常数,进而关联淋洗剂的淋洗效率,图8为pH对土样中Pb、Cd、Zn淋洗效率的影响。结果显示,随着淋洗环境pH的增加,IA-HBP对土样中Pb、Cd、Zn的淋洗效率表现为先快速下降后趋于平缓的变化规律。这主要是源于当淋洗体系pH较低时($pH=3$),体系中大量 H^+ 会使土样中各重金属固有的结合位点被质子打断,一方面使原本被固定在双分子层中的Pb、Cd、Zn以离子形式释放到淋洗液中,另一方面碳酸盐结合态的Pb、Cd、Zn被溶解后与淋洗剂IA-HBP中的活性官能团($-COOH$ 、 $-OH$ 等)反应形成稳定的络合物而去除Pb、Cd、Zn^[19]。此外,体系pH值较低时,会造成土样颗粒表面带正电,降低土样对Pb、Cd、Zn离子吸附力。但当体系中 H^+ 含

量减少时,IA-HBP对土样中Pb、Cd、Zn淋洗效率的变化趋势逐渐减小,这是因为随着溶液中 H^+ 减少,此时Pb、Cd、Zn去除能力仅仅依赖于IA-HBP中的酸根离子络合;且在碱性较高时,Pb、Cd、Zn可能发生沉淀而限制去除,其反应示意图如图9所示。因此,在 $pH=3$ 时,IA-HBP对土样中Pb、Cd、Zn的淋洗效率达到最佳,分别为78.3%、86.7%和61.9%,但过低的 pH 会严重酸化土样,从而破坏土样颗粒的理化性质,因此,后续实验控制 $pH=4$ 左右为较佳选择。

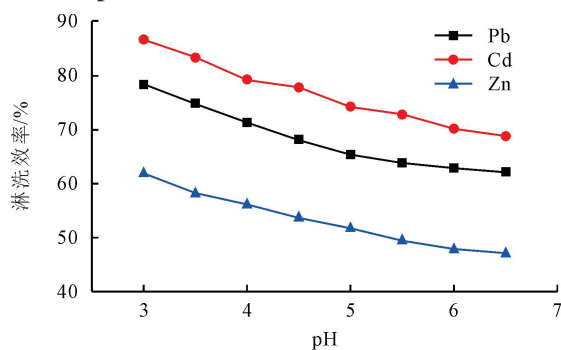


图8 pH对Pb、Cd、Zn淋洗效率的影响

Fig.8 The effect of pH on the leaching efficiency of Pb, Cd and Zn

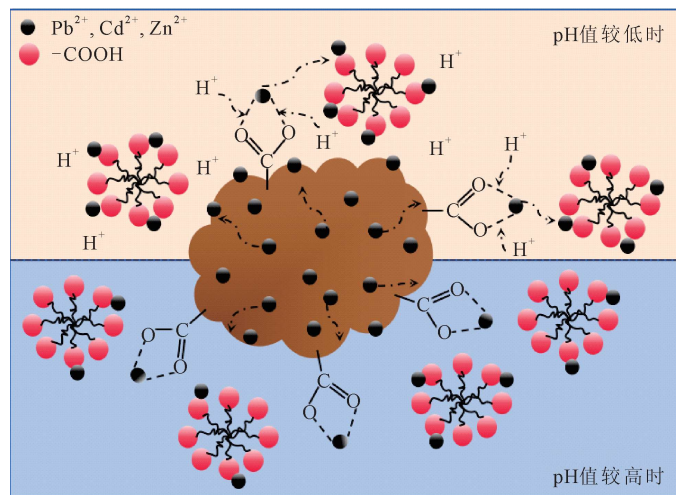


图9 不同pH条件下IA-HBP对土样中重金属去除示意图

Fig.9 Schematic diagram of effect of IA-HBP on the removal process of heavy metals on soil particle surfaces under different pH conditions

2.6 固液比对重金属的淋洗效果

图10为不同固液比对Pb、Cd、Zn淋洗效率的影响。结果表明,当固液比低于1:15时,随着固液比的增加,IA-HBP对土样中Pb、Cd、Zn的去除效果呈现快速增大的趋势,继续进一步提高固液比,淋洗效率提升响应不明显。这是由于当体系处于低固液比时,淋洗液与土样颗粒接触不充分,使得淋洗过程中反应不完全,导致Pb、Cd、Zn较难从土样颗粒中解吸出来,而更多淋洗液的加入相当于增加单位质量土样中的IA-HBP的量,提升IA-HBP在土样中的传质作用,进而增强IA-HBP与重金属的络合能力,促进Pb、Cd、Zn从土样颗粒进入淋洗液,从而快速提升淋洗效率,因此,适当提高固液比有利于淋洗效率的提升。但当

固液比超过1:15时,Pb、Cd、Zn的淋洗效率并无显著提升,表明土样中淋洗液与土样中Pb、Cd、Zn已达到吸附-解吸平衡。因此,综合用量成本及废水处理成本等因素,建议将固液比保持在1:15左右为宜。

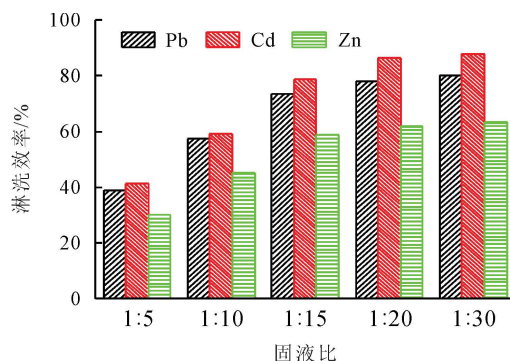


图10 固液比下对Pb、Cd、Zn淋洗效率的影响

Fig.10 The effect of solid-liquid ratio on the leaching efficiency of Pb, Cd and Zn

2.7 IA-HBP处理对土柱土样Pb、Cd、Zn含量的影响

在 $pH=4.0$ 、固液比=1:15的条件,采用土柱淋洗实验模拟野外试验,研究了IA-HBP处理对土柱土样中Pb、Cd、Zn含量的影响,结果如图11所示。从图中可以看出,与对照相比,随着IA-HBP使用浓度的增加,土柱土样中残留的Pb、Cd、Zn含量呈现显著的降低,这说明IA-HBP的使用可以在实际应用中有效去除污染土壤中重金属,且当IA-HBP浓度达到3%时,Pb含量变化最为明显,淋洗效率达到51.2%,证明了IA-HBP适用于高浓度Pb污染土样的淋洗修复实践。

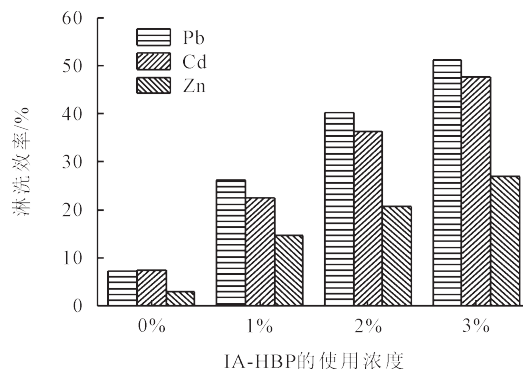


图11 不同浓度IA-HBP淋洗后对土柱土样中Pb、Cd、Zn去除效率的影响

Fig.11 The effect of different concentrations of IA-HBP on leaching efficiency of Pb, Cd and Zn in soil column samples

2.8 IA-HBP淋洗前后对土样理化性质的影响

经IA-HBP进行土柱淋洗处理后对土样基本理化性质的影响如表2所示。由表2可以看出,IA-HBP淋洗前后土样 pH 发生显著变化,在淋洗后土样 pH 明显降低,这主要是由于随着IA-HBP的添加,IA-HBP分子结构中的羧基释放出大量的 H^+ ,所以IA-HBP淋洗后土样酸化更明显,表明IA-HBP淋洗过程易发生土样酸化问题。另外,土样经IA-HBP淋洗后,有机质含量呈现明显上升趋势,从6.27 g/kg增加到17.29 g/kg。这可能源于IA-HBP本身是土样中可溶性有机物的重

要组成部分;同时IA-HBP与Pb、Cd、Zn络合后形成的有机结合体依然存在于土样中,使得有机质含量增加。而且,从全氮含量分析来看,土样中全氮受IA-HBP淋洗过程影响较小。从粒径组成分析,经IA-HBP

淋洗后,土样中大粒径组分出现明显的增加,这说明IA-HBP淋洗有利于提高土样表层颗粒的抗风蚀效果。因此,将IA-HBP用于淋洗剂处理污染土样时,需注意淋洗后土样的酸化问题。

表2 IA-HBP进行土柱淋洗前后土样理化性质的差异
Table 2 Differences in physical and chemical properties of soil before and after IA-HBP soil column leaching

IA-HBP浓度/%	pH	有机质/(g·kg ⁻¹)	全氮含量/(g·kg ⁻¹)	粒径组成/%		
				>60目	60~100目	<100目
0	6.07	6.27	0.84	10.19	35.49	54.32
1	5.19	10.07	0.89	24.37	46.92	28.71
3	4.28	17.29	0.96	39.61	51.07	9.32

除了粒径分布、有机质等参数影响土样的后续利用,土样团聚体结构及表观形貌也是衡量土样质量的重要指标^[30,31],IA-HBP进行土柱淋洗前后土样SEM分析结果如图12所示。从图12可知,使用IA-HBP可明显改变土样的微观结构形貌。未淋洗的土样颗粒内部结构紧密,堆积较为松散,表面光滑且有

易脱离的凸起细颗粒。而经IA-HBP淋洗后的土样颗粒更为粗糙,粒径增大,结构松散且有较多空隙,存在容易剥落的片状或块状结构。这可能主要源于IA-HBP中的有机配体能吸附在土样铁氧化物表面,导致含氧有机组分洗脱,从而使得结构松散且有较多空隙。

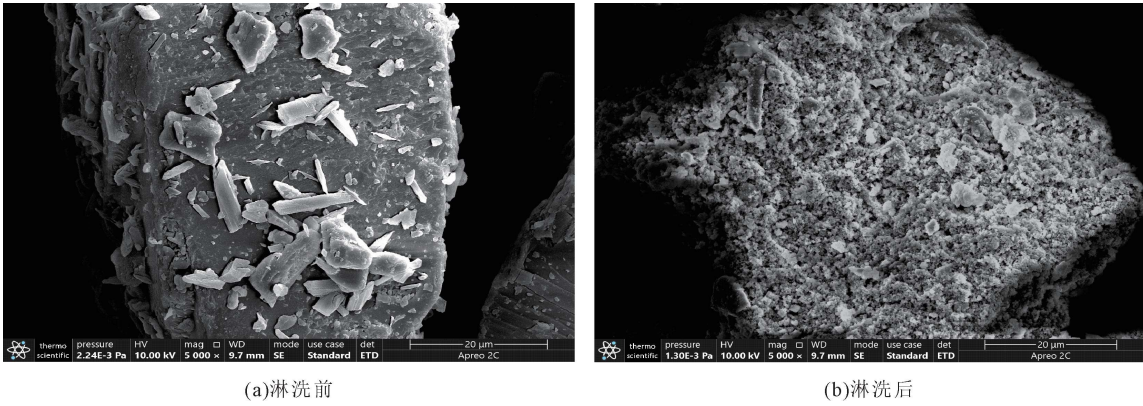


图12 IA-HBP淋洗前后土样的SEM图
Fig.12 SEM images of soil samples before and after IA-HBP leaching

2.9 IA-HBP淋洗前后对土样中Pb、Cd、Zn形态分布的影响

IA-HBP淋洗前后土样中Pb、Cd、Zn的形态分布含量变化如表3所示。与未淋洗土样相比,IA-HBP淋洗剂主要去除的是迁移能力较强的弱酸提取态和可还原态,这可能是由于IA-HBP结构中含有大量的羧基官能团,IA-HBP进入土样后,首先与铁锰氧化物

结合的Pb、Cd、Zn竞争吸附位点,进行配位络合和诱导溶解;同时,当土样氧化还原条件改变时,土样中的Fe³⁺可被还原成Fe²⁺,促使铁氧化物发生溶解,使得与之结合的Pb、Cd、Zn进入淋洗溶液中,增强其迁移性而达到去除的目的^[32]。而淋洗前后残渣态的含量基本保持不变,说明残渣态的Pb、Cd、Zn不易受IA-HBP淋洗剂的影响。

表3 IA-HBP淋洗前后土样中Pb、Cd和Zn的形态含量分析
Table 3 Analysis of the morphological content of Pb, Cd, and Zn in soil before and after IA-HBP leaching

	处理方式	弱酸提取态/%	可还原态/%	可氧化态/%	残余态/%
Cd	未淋洗	16.21	19.82	59.46	4.51
	H ₂ O	9.90	18.94	59.38	4.51
	3% IA-HBP	0.11	1.33	46.35	4.51
Pb	未淋洗	14.79	17.92	59.41	7.88
	H ₂ O	7.59	17.67	59.37	7.88
	3% IA-HBP	0.17	0.94	39.81	7.88
Zn	未淋洗	11.56	26.14	49.26	13.04
	H ₂ O	9.17	25.67	49.09	13.04
	3% IA-HBP	1.62	11.26	47.18	13.04

2.10 IA-HBP 处理土样后植物生长情况

采用植物栽培法分析了 IA-HBP 处理土样前后植物生长情况,试验结果如图 13 所示。从图 13 可以看出,相比于未淋洗的土样而言,经 IA-HBP 淋洗后的土样,绿豆种子具有更好的发芽率和生长优势,表明 IA-HBP 淋洗剂用于铅锌尾矿库区土样生态修复

时,更有利于促进种子的发芽及生长。其原因在于施用 IA-HBP 后,一方面,土样中含有更低含量高活性的重金属离子,降低了重金属对植物生长的毒害作用;另一方面,土样中含有更高的有机质,为植物生长提供的所需营养成分就更多,使得 IA-HBP 淋洗剂用于铅锌尾矿库区土样治理时具有更好的生态效果。

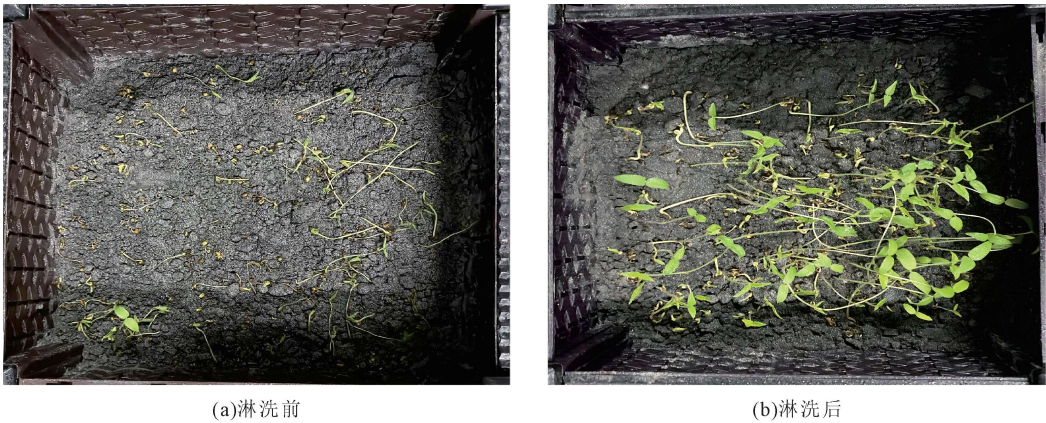


图13 IA-HBP淋洗前后植物生长情况
Fig.13 Plant growth before and after IA-HBP leaching

2.11 IA-HBP 淋洗前后对土样中微生物的影响

表 4 为 IA-HBP 处理土样前后微生物数量变化情况,结果显示,相比于对照组而言,经 IA-HBP 淋洗后的土样中微生物数量呈现出小幅度的变化趋势,只有当 IA-HBP 的施用浓度大于 5% 时,细菌和放线菌的数量出现了明显减少的趋势,但是在实际工程应用中,由于施用 IA-HBP 的用量一般在 3% 左右,所以在实际施用浓度条件下,IA-HBP 淋洗剂基本不会改变矿区土样微生物的生长状况,因此,将 IA-HBP 用于铅锌矿库区处理土样中重金属污染控制时,能满足生态修复的要求。

样中非稳定态的 Pb 结合,使得 IA-HBP 对铅锌尾矿区土样中 Pb、Cd、Zn 的淋洗效率为 Cd>Pb>Zn。另外,在 pH=4.0、固液比=1:15 的条件,采用土柱淋洗实验模拟野外试验,当 IA-HBP 浓度达到 3% 时,Pb 含量变化最为明显,去除率达到 51.2%,证明 IA-HBP 可用于 Pb 污染土样的淋洗修复实践中。

(3)土样经 IA-HBP 淋洗后,有机质含量从 6.27 g/kg 增加到 17.29 g/kg,且土样中大粒径组分出现明显的增加,但随着 IA-HBP 的添加,IA-HBP 分子结构中的羧基释放出大量的 H⁺,表明 IA-HBP 淋洗过程易发生土样酸化问题。另外,IA-HBP 淋洗剂主要去除的是迁移能力较强的弱酸提取态和可还原态的重金属,以降低重金属的生态毒性。

(4)经 3% IA-HBP 淋洗后的土样,植物具有更好的生长态势,且基本不影响微生物的生长,这表明 IA-HBP 淋洗剂用于铅锌尾矿库区土样治理具有良好的生态效果。

(5)由于环境介质的复杂性,铅锌矿区土壤中复合污染物均普遍存在,本研究的治理对象为 Pb、Cd、Zn 重金属污染控制,没有考虑抗生素、微塑料等有机污染物的复合,下一步有必要对更多污染类型的土样进行修复治理的探究。

表 4 IA-HBP 淋洗前后对土样中微生物的影响 Table 4 The effect of IA-HBP leaching on microorganisms in soil samples		
IA-HBP 施用浓度/%	细菌数/(个·g ⁻¹)	放线菌数/(个·g ⁻¹)
0	7.052×10 ⁴	1.733×10 ⁷
1	7.931×10 ⁴	1.047×10 ⁸
3	6.912×10 ⁴	1.584×10 ⁷
5	6.074×10 ⁴	7.693×10 ⁶

3 结论

(1)以衣康酸、三乙醇及乙二甲酸为原料成功合成 IA-HBP,并将其用于淋洗铅锌矿区土样,相比于醋酸而言,IA-HBP 能够实现土样中 Pb、Cd、Zn 的高效去除。

(2)静态淋洗实验发现,在 t=140 min、施用浓度为 3%、pH=4.0 及固液比=1:15 时,IA-HBP 对 Pb、Cd、Zn 的去除率分别为 73.6%、78.6% 和 58.8%,且由于锌尾矿区土样中 Cd 的含量相对较低及淋洗剂更易与土

[参考文献]

[1] Rajendran S, Priya T A K, Khoo K S, et al. A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils[J]. Chemosphere,

- 2022,287:132369.
- [2] Sun Z H, Xie X D, Wang P, et al. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: a case study from a polymetallic mine in South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018,639:217-227.
- [3] Sarathchandra S S, Rengel Z, Solaiman Z M. Remediation of heavy metal-contaminated iron ore tailings by applying compost and growing perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) [J]. *Chemosphere*, 2022,288:132573.
- [4] 李元杰,李林,刘永茂,等. 铅锌矿区土壤重金属污染 $MnFe_2O_4$ 纳米微粒修复技术研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2019,33(1):101-105.
- Li Yuanjie, Li Lin, Liu Yongmao, et al. Remediation of lead-zinc polymetallic mine contaminated soils by $MnFe_2O_4$ micro-particles[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019,33(1):101-105.
- [5] 王守忠,刘云国,李欣,等. 改进电力技术去除铅锌矿尾砂中的重金属[J]. *化工环保*, 2008,28(4):331-335.
- Wang Shouzhong, Liu Yunguo, Li Xin, et al. Removal of heavy metals from lead-zinc mine tailings by improved electrokinetic technique[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2008,28(4):331-335.
- [6] Zheng X J, Li Q, Peng H, et al. Remediation of heavy metal-contaminated soils with soil washing: a review[J]. *Sustainability*, 2022,14(20):13058.
- [7] 马强,卫泽斌,吴启堂. 化学淋洗联合电动技术修复重金属污染土壤的效果及其机制[J]. *环境科学*, 2023,44(3):1668-1677.
- Ma Qiang, Wei Zebin, Wu Qitang. Effectiveness and mechanisms of chemical leaching combined with electrokinetic technology on the remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2023,44(3):1668-1677.
- [8] 姚瑶,张世熔,王怡君,等. 3种环保型淋洗剂对重金属污染土壤的淋洗效果[J]. *环境工程学报*, 2018,12(7):2039-2046.
- Yao Yao, Zhang Shirong, Wang Yijun, et al. Effects of different environmentally friendly washing agents on removal of soil heavy metals[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018,12(7):2039-2046.
- [9] 杜蕾. 化学淋洗与生物技术联合修复重金属污染土壤[D]. 西安:西北大学, 2018.
- Du Lei. Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Chemical Leaching and Biotechnology[D]. Xi'an: Northwest University, 2018.
- [10] Zhang W H, Tong L Z, Yuan Y, et al. Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010,178(1/2/3):578-587.
- [11] 张桐,张展华,胡杰华,等. 淋洗技术在土壤污染修复中的应用与挑战[J]. *环境化学*, 2022,41(11):3599-3612.
- Zhang Tong, Zhang Zhanhua, Hu Jiehua, et al. Application and challenge of washing technology in soil pollution remediation[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(11): 3599-3612.
- [12] Gusiatin Z M, Kulikowska D, Klik B. New-generation washing agents in remediation of metal-polluted soils and methods for washing effluent treatment: a review[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020,17(17):6220.
- [13] 张宇,吴春发,张锦路,等. 不同淋洗剂淋洗对镉污染农田土壤微生物群落结构的影响[J]. *环境科学学报*, 2022,42(6):398-404.
- Zhang Yu, Wu Chunfa, Zhang Jinlu, et al. Effect of soil washing with different washing agents on the structure of microbial community in agricultural soil contaminated with cadmium[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022,42(6):398-404.
- [14] 王兆凯. 有机酸对高浓度重金属复合污染土壤的淋洗技术研究[D]. 扬州:扬州大学, 2021.
- Wang Zhaokai. Study on the Leaching Technology of Organic Acid on Compound Polluted Soil with High Concentration of Heavy Metals[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [15] 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 Wei, Li Meilan, Li Lulu, et al. Effects of malic acid carboxyl-terminated hyperbranched polyester washing agents for heavy metal removal from soil[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019,50(10):10149-10155.
- [16] 李美兰,杨晨,龚伟,等. 木糖醇型端羧基超支化聚酯/L35复合淋洗剂对矿区污染土壤中重金属的淋洗效果[J]. *干旱区资源与环境*, 2021,35(5):94-100.
- Li Meilan, Yang Chen, Gong Wei, et al. Effects of xylitol hyperbranched polyester/L35 compound eluent for heavy metal removal from contaminated soil in mining area[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2021,35(5):94-100.
- [17] 李丹丹,郝秀珍,周东美. 柠檬酸土柱淋洗法去除污染土壤中Cr的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013,32(10):1999-2004.
- Li Dandan, Hao Xiuzhen, Zhou Dongmei. Column leaching of chromium from a contaminated soil using citric acid[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2013,32(10):1999-2004.
- [18] Xiao R, Ali A, Wang P, et al. Comparison of the feasibility of different washing solutions for combined soil washing and phytoremediation for the detoxification of cadmium (Cd) and zinc (Zn) in contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2019,230:510-518.

- [19] 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, 2020,39(6):1590–1596.
- Gong Wei, Qu Nana, Li Meilan, et al. Leaching effect of carboxyl-terminated hyperbranched eluent on heavy metals in soil of tailings pond area[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(6):1590–1596.
- [20] 龚伟,李美兰,路玉娇,等. 苹果酸型超支化共聚物的制备及其阻垢性能的研究[J]. 中国塑料, 2019,33(4):26–32.
- Gong Wei, Li Meilan, Lu Yujiao, et al. Preparation and application of malic-acid hyperbranched copolymer for scale inhibition[J]. China Plastics, 2019,33(4):26–32.
- [21] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(3): 183–275.
- [22] 龚伟,李姣姣,强杰,等. 柠檬酸型超支化聚酰胺淋洗剂对重金属污染土壤的修复效果[J]. 中国塑料, 2019,33(5):82–88.
- Gong Wei, Li Jiaojiao, Qiang Jie, et al. Study on effect of citric-acid hyperbranched polyamide leaching agent on removal of heavy metal from soil[J]. China Plastics, 2019,33(5):82–88.
- [23] 梁金利,蔡焕兴,段雪梅,等. 有机酸土柱淋洗法修复重金属污染土壤[J]. 环境工程学报, 2012,6(9):3339–3343.
- Liang Jinli, Cai Huanxing, Duan Xuemei, et al. Remediation of heavy metal-polluted soils using organic acid washing[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(9): 3339–3343.
- [24] 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.
- Xie Dongyan, Cao Feishu, Chen Jianping, et al. Washing efficiency and mechanisms of low molecular organic acids on soil contaminated with high antimony and arsenic content [J]. Research of Environmental Sciences, 2023,36(1): 117–127.
- [25] 查同刚. 土壤理化分析[M]. 北京:中国林业出版社, 2017.
- Zha Tonggang. Soil Physicochemical Analysis[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2017.
- [26] 张朝阳,彭平安,宋建中,等. 改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报, 2012,21(11): 1881–1884.
- Zhang Chaoyang, Peng Ping'an, Song Jianzhong, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(11): 1881–1884.
- [27] Gong W, Li M L, Zang Y X, et al. An amphoteric poly (VAc-DBM-AM-DMAPS) emulsion focusing on the ecological sand-fixing in salty desert: structure and properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(30): 43715.
- [28] 詹宁宁,张丽锋,赵新星,等. 超支化聚合物的合成及应用[J]. 材料导报, 2021,35(S2):616–626.
- Zhan Ningning, Zhang Lifeng, Zhao Xinxing, et al. Synthesis and application of hyperbranched polymers[J]. Materials Reports, 2021,35(S2):616–626.
- [29] 胡匡正,陈灿明,卫泽斌,等. 土壤重金属的醋酸淋洗效果及其对地下水的影响评估[J]. 农业环境科学学报, 2024,43(4):810–822.
- Hu Kuangzheng, Chen Canming, Wei Zebin, et al. Efficacy of acetic acid leaching in removing heavy metals from soil and assessment of its effects on groundwater[J]. Journal of Agro-environment Science, 2024,43(4):810–822.
- [30] 朵雯佳,谢更新,丁文川,等. 化学浸提剂对土壤团聚体结构稳定性的影响[J]. 环境污染与防治, 2021,43(11):1374–1378.
- Duo Wenjia, Xie Gengxin, Ding Wenchuan, et al. Effects of chemical leaching agent on structural stability of soil aggregates[J]. Environmental Pollution & Control, 2021, 43(11): 1374–1378.
- [31] Ali S, Iqbal Y, Khan I, et al. Hydrometallurgical leaching and kinetic modeling of low-grade manganese ore with banana peel in sulfuric acid[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021,28(2):193–200.
- [32] 刘叶,陈靓,徐帆,等. 温敏性超支化聚合物淋洗重金属污染底泥研究[J]. 中国环境科学, 2024,44(4):2130–2136.
- Liu Ye, Chen Liang, Xu Fan, et al. Study on leaching of heavy metal contaminated sediment with temperature-sensitive hyperbranched polymer[J]. China Environmental Science, 2024,44(4):2130–2136.