



移动扫码阅读

郑琰,刘兴元,张建强. 离子液体-苹果酸淋洗修复矿区铅污染土壤的研究[J].能源环境保护,2021,35(3): 12-17+23.

ZHENG Yan, LIU Xingyuan, ZHANG Jianqiang. Study on remediation of lead-contaminated soil in mining area by leaching of ionic-malic acid[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(3): 12-17+23.

离子液体-苹果酸淋洗修复矿区铅污染土壤的研究

郑琰,刘兴元,张建强

(普洱学院 生物与化学学院,云南 普洱 665000)

摘要:以滇南老矿区周边耕地土壤为研究对象,研究了低共熔离子液体-苹果酸复合淋洗体系去除土壤铅的效果,利用响应面法优化了淋洗工艺条件,构建了适合于矿区铅污染土壤的新型淋洗修复技术体系。结果表明:氯化胆碱-尿素-苹果酸淋洗效果最好,铅去除率达到72.29%;在苹果酸浓度为0.76 mol/L、氯化胆碱-尿素浓度为6%、振荡时间为5.05 h的条件下,铅去除率为73.13%;该去除率与预测值相近且优于单因素实验结果,比未加离子液体淋洗体系的去除率提高了9.51%。

关键词:铅污染土壤;低共熔离子液体;苹果酸;响应面淋洗优化

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)03-0012-06

Study on remediation of lead-contaminated soil in mining area by leaching of ionic-malic acid

ZHENG Yan, LIU Xingyuan, ZHANG Jianqiang

(School of Biology and Chemistry, Pu'er University, Pu'er 665000, China)

Abstract: Taking the cultivated soil around the old mining area in southern Yunnan as the research object, the remediation of lead-contaminated soil by the eutectic ionic liquid + malic acid leaching system were studied. The leaching process conditions were optimized by response surface method. A new leaching remediation system which was suited to lead-contaminated soil was constructed. The results show that the leaching effect of choline chloride-urea-malic acid is the best, and the removal rate of lead is 72.29%. The removal rate of lead is 73.13%, when the malic acid concentration is 0.76 mol/L, the choline chloride-urea concentration is 6%, and the oscillation time of 5.05 h. This removal rate is similar to the predicted value and is better than the result of the single-factor experiment. In addition, this removal rate is 9.51% higher than that of the system without ionic liquid leaching.

Key Words: Pb-contaminated soil; Eutectic ionic liquid; Malic acid; Leaching optimization on response surface

0 引言

随着当今社会经济的迅速发展,土壤重金属污染加剧,矿区周边农耕土壤重金属污染也备受关注,如滇南耕地土壤由于受到其背景值和矿业发展的影响,属于典型的重金属复合污染矿区(主

要含有Pb、As、Cd),矿区及周边农田土壤的综合污染程度较高,Nemero指数最高达到132^[1],严重威胁周边居民生活健康。因此,有必要针对矿区周边重金属污染耕地土壤研发有效的修复技术。

土壤淋洗修复技术是通过将淋洗剂加入重金属污染的土壤中,淋洗剂与重金属在接触过程中

收稿日期:2021-03-08;责任编辑:金丽丽

基金项目:2018年度云南省科技厅科技计划项目(2018FD075)

第一作者简介:郑琰(1988-),女,云南普洱人,讲师,主要从事土壤环境分析、活性成分抗氧化分析研究以及相关教学工作。

E-mail:29817206@qq.com

发生理化反应,重金属与土壤颗粒解吸,由固相转移至液相中,增强重金属的活性^[2]。常用重金属淋洗剂主要有无机淋洗剂、螯合剂以及表面活性剂^[3],其中,有机酸淋洗剂是通过酸的溶解作用,与土壤中重金属形成稳定的络合物,有利于难溶态的土壤重金属发生溶解,从而提高重金属向可交换态等形态的转化速度,最终达到降低土壤颗粒对重金属吸附的效果^[4-5]。孙浩然^[6]利用苹果酸等有机酸对土壤重金属的赋存形态进行研究,发现苹果酸因其对重金属具有溶解、解吸及螯合的作用,可以将弱酸提取态、有机态的重金属化合物从土壤中淋洗出来,有利于提高重金属向可交换形态的转变。苹果酸作为天然有机酸,易生物降解,对环境友好,用于土壤淋洗修复不容易造成二次污染。

低共熔离子液体被认为是一种绿色的溶剂,其制备过程简单,对环境友好。采用离子液体来处理重金属污染土壤近年来引起关注,刘友宝^[7]等采用乙酰胺-柠檬酸低共熔离子液体去除土壤重金属 Cu^{2+} ,在最佳条件下铜的去除率可达 99.51%。宣亮^[8]等研究发现 Cd^{2+} 与离子液体发生络合反应,其络合产物较 Cd^{2+} 本身在土壤上的亲和力要低,进而降低了 Cd^{2+} 在土壤上的吸附。可见,将离子液体用于提高土壤重金属去除率有一定的研究意义。

本文以滇南老矿区周边耕地铅污染土壤为研究对象,合成低共熔离子液体,将其与苹果酸结合,构建适合于矿区铅污染土壤的淋洗系统,并通过响应面法对土壤淋洗工艺条件进行优化,获得最佳淋洗工艺参数,为铅污染矿区周边的耕地土壤淋洗修复研究提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试供土壤

试供土壤样品采自滇南某矿区周边耕地土壤,取表层土壤(1~20 cm),土壤经自然风干并除去草根、石块等杂物,混匀,过 20 目筛备用。采用国家标准(GB/T 22105.3—2008)的方法来测定土壤的理化性质和土壤总铅量,结果如表 1 所示。

表 1 土壤的理化性质和土壤总铅

Table 1 Soil physical and chemical properties and total lead

土壤类型	pH	含水量 /%	ω (有机质)/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	b (CEC)/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ω (T-Pb)/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
矿区周边土壤	6.87	35.02	49.33	75.61	15 399.2

1.2 仪器与试剂

AA-7000 型火焰原子吸收分光光度计(日本岛津公司);SH220F 型石墨消解仪(海能仪器);NHWY-2102C 型恒温振荡器(杭州艾普仪器设备有限公司);SC-3616 型低速离心机(安徽科大中佳科学仪器有限公司);FA3204B 型分析天平(广州沪瑞明仪器有限公司)。

铅标准品 GSB 04-1742-2004,1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$;L(-)-Malic Acid,90% (AR 阿达玛斯试剂有限公司);Choline Chloride,99% (AR 阿达玛斯试剂有限公司);尿素(AR 天津市福晨化学试剂厂);丙三醇(AR 天津市大茂化学试剂厂);乙二醇(AR 天津市大茂化学试剂厂);实验用水均为超纯水。

1.3 实验方法

1.3.1 铅标准曲线的绘制

准确配制浓度为 0、1.00、2.00、5.00、10.00、25.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铅标准溶液,分别于 AA-7000 型火焰原子吸收光度计测定其吸光度,绘制铅标准曲线。

1.3.2 低共熔离子液体的制备

Abbott 等^[9-11]研究中发现:离子液体构成为胺盐($\text{RN}^+ \cdot \text{X}^-$)与配位剂的结合,其中配位剂有尿素、乙二醇、丙三醇等有机物质。按照摩尔比 2:1 的比例将真空干燥后的尿素、乙二醇、丙三醇分别与氯化胆碱于 100.0 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中搅拌加热 0.5 h,冷却封口得到澄清透明的无色粘稠状液体,即为氯化胆碱-尿素离子液体、氯化胆碱-乙二醇离子液体和氯化胆碱-丙三醇离子液体。将制备好的离子液体用封口膜封口并置于干燥器中干燥保存备用。

1.3.3 土壤铅的淋洗方法

准确称取 $0.500 0 \pm 0.000 2 \text{ g}$ 土壤样品置于 50 mL 聚乙烯塑料离心管中。加入淋洗剂后,于恒温振荡器内振荡一定时间,过滤,取一定体积滤液,稀释后得待测样液,于 AA-7000 火焰原子吸收分光光度计测定其铅含量。

1.3.4 单因素实验设计

(1)苹果酸浓度对铅去除率的影响。按照 1.3.3 的实验方法,分别探讨 0.55、0.60、0.65、0.70、0.75、0.80 mol/L 苹果酸溶液对铅去除率的影响。

(2)不同离子液体浓度对铅去除率的影响。在最佳苹果酸浓度条件下,探讨不同浓度的氯化胆碱-尿素离子液体、氯化胆碱-乙二醇离子液体和氯化胆碱-丙三醇三种离子液体与苹果酸结合的淋洗体系对铅去除率的影响,按照 1.3.3 的实验方法,分别加入 0.40、0.60、0.80、1.00、1.20、

1.40 mL低共熔离子液体(即离子液体浓度为2%、3%、4%、5%、6%、7%)进行实验,样液于AA-7000火焰原子吸收分光光度计测定其铅含量。

(3)振荡时间对离子液体-苹果酸淋洗体系的影响。选择上述最佳离子液体-苹果酸淋洗体系条件,按照1.3.3的实验方法,选择振荡时间为3、4、5、6、7 h,以探究振荡时间对铅去除率的影响。

1.4 铅去除率的计算

根据回归线方程及下式计算淋洗液中铅的去除率:

$$\text{铅的去除率 } X = \frac{\omega_1}{\omega_2} \times 100\% \quad (1)$$

$$\omega_1 = \frac{c \times V \times N}{m} \quad (2)$$

式中: X ,铅的去除率,%; ω_1 —淋洗液中铅的含量,mg/kg; ω_2 —样品中铅的含量,mg/kg; c —淋洗液中铅的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; V —样品测定液体积,mL; N —样品稀释倍数; m —称取样品质量,g。

1.5 响应面优化设计

根据单因素实验对土壤中铅的去除率影响的实验结果,采用Design-Expert软件进行响应面法优化设计与分析,将苹果酸浓度、离子液体浓度、振荡时间作为影响因素,铅去除率为响应值,建立模型,对模型适应性、可行性、系数显著性以及失拟项进行分析检验,获得最佳淋洗体系参数。

2 结果与分析

2.1 铅标准曲线的绘制

以吸光度 A 作纵坐标,铅标准浓度 C 作横坐标,绘制铅标准曲线如图1所示。标准曲线的线性方程为: $y=0.0175x+0.0142$; $R^2=0.9993$,线性良好。

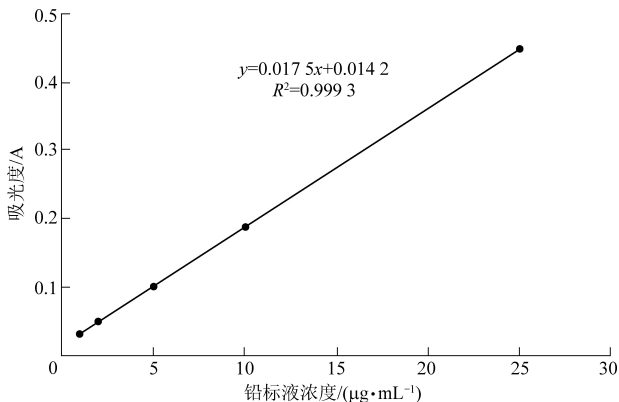


图1 铅标准曲线

Fig.1 Lead content standard curve

2.2 单因素实验

2.2.1 苹果酸浓度对铅去除率的影响

由图2可知,随着苹果酸浓度的增加,铅的去除率也随之增加,在苹果酸浓度为0.75 mol/L时,铅的去除率达到最大值63.62%,随后继续增加浓度,铅的去除率出现减小趋势。因此,选择淋洗剂苹果酸的最佳浓度为0.75 mol/L。

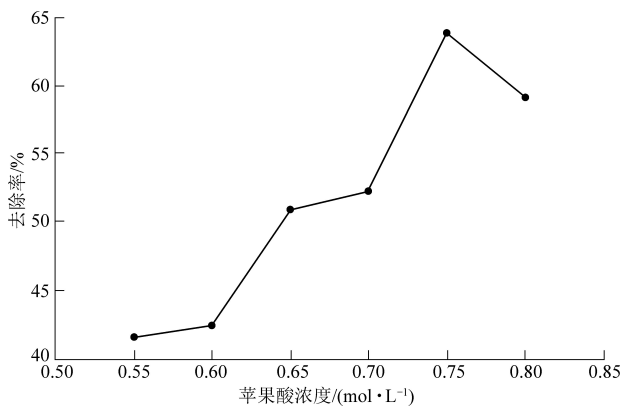


图2 苹果酸浓度对铅去除率的影响

Fig.2 The effect of malic acid concentration on lead removal rate

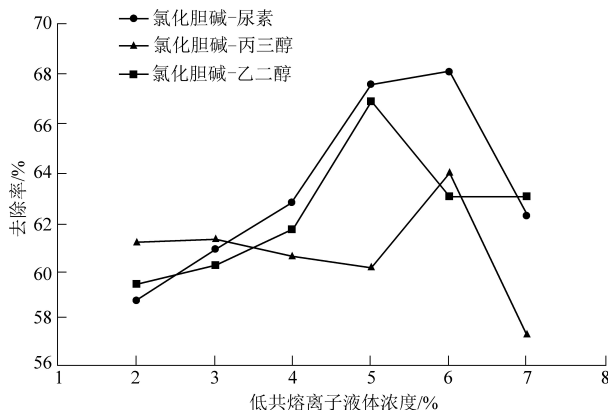


图3 低共熔离子液体不同浓度对铅去除率的影响

Fig.3 The effect of different concentrations of eutectic ionic liquids on lead removal rate

2.2.2 低共熔离子液体不同浓度对铅去除率的影响

由图3可知,三种类型低共熔离子液体在不同浓度条件下对土壤样品中铅的去除效果表现各异。其中,氯化胆碱-尿素和氯化胆碱-丙三醇在其浓度为6%时,其淋洗效果最好,铅的去除率分别为68.19%和64.14%;氯化胆碱-乙二醇浓度为5%时铅的去除率达最大值,为67.2%。由此结果可以看出,加入低共熔离子液体后,体系对铅的淋洗效果较单一苹果酸淋洗体系均有不同程度提高,综合淋洗剂成本及淋洗效果可知,6%的氯化胆碱-尿素对铅的去除效果最好。

2.2.3 振荡时间对离子液体-有机酸淋洗体系的影响

由图 4 可知,对三种离子液体分别结合苹果酸体系淋洗铅的振荡时间进行探讨,三种体系的最佳振荡时间均为 5 h,随着时间的继续增加铅去除率降低。氯化胆碱-尿素-苹果酸体系的淋洗效果最好,5 h 时最大去除率为 69.51%,因此综合考虑选择 5 h 为淋洗体系的最佳振荡时间。

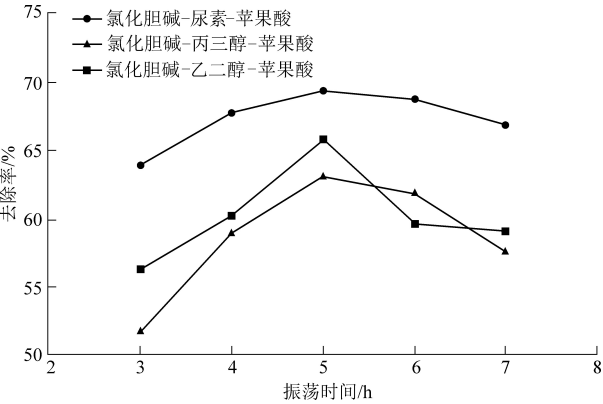


图 4 不同振荡时间对低共熔离子液体-苹果酸体系铅去除率的影响

Fig.4 The effect of different oscillation time on lead removal rate of the eutectic ionic liquid-malic acid system

2.4 响应面优化设计

2.4.1 因素水平设计及结果

根据单因素实验结果,在三种淋洗体系中,氯化胆碱-尿素-苹果酸淋洗体系对土壤中铅的去除效果最佳,苹果酸浓度为 0.75 mol/L、氯化胆碱-尿素浓度为 6%、振荡时间为 5 h 条件下,铅的去除率能够达到最大值,以苹果酸浓度(A)、氯化胆碱-尿素离子液体浓度(B)和振荡时间(C)为自变量,铅的去除率为响应值。采用 Design-Expert 软件进行响应面优化,筛选最佳模型参数,实验计因素水平值与编码值见表 2,试验设计和结果见表 3。

表 2 设计因素编码与水平

Table 2 Design factor coding and factor level				
因素	变量	水平因素		
		-1	0	1
苹果酸浓度/(mol·L ⁻¹)	A	0.70	0.75	0.80
氯化胆碱与尿素浓度比例/%	B	5	6	7
振荡时间/h	C	4	5	6

2.4.2 模型拟合及方差分析

采用 Design-Expert 软件对模型和结果进行分析,本试验结果采用二阶模型进行分析,如表 4 所示。根据设定的水平因素,得到拟合回归方程为:

表 3 响应面试验设计和结果

Table 3 Response surface test design and results				
实验编号	A	B	C	去除率/%
1	0.75	5	4	58.60
2	0.70	5	5	48.88
3	0.75	7	4	56.15
4	0.75	6	5	71.70
5	0.70	7	5	56.63
6	0.80	5	5	59.85
7	0.75	6	5	71.89
8	0.75	6	5	72.11
9	0.80	6	4	61.79
10	0.75	6	5	72.51
11	0.80	6	6	61.79
12	0.75	7	6	60.69
13	0.70	6	6	58.57
14	0.80	7	5	56.30
15	0.75	6	5	72.87
16	0.75	5	6	54.94
17	0.70	6	4	53.63

$$Y = 72.45 + 2.75A + 0.94B + 0.73C - 2.83AB - 1.24AC + 2.05BC - 7.84A^2 - 9.19B^2 - 5.66C^2$$

其中 Y 为土壤中铅的去除率,A 为苹果酸浓度、B 为氯化胆碱-尿素浓度、C 为振荡时间。

由表 4 可知,该模型 $P < 0.0001$,F 值为 247.64,模型的相关性表现为非常显著^[12],说明可以利用该响应面近似模型进行后续的优化设计,与此同时失拟项 $P = 0.1156$,说明该模型在该淋洗体系中的整个回归区域内的拟合较好,可以选用该回归方程替代实验中的真实点对实验结果进行分析。由 F 值和 P 值可知三种因素对土壤中重金属铅的去除率的影响顺序:苹果酸浓度>氯化胆碱-尿素浓度>振荡时间,从整体来看该模型具有统计学意义。

表 4 回归方程的方差分析表

Table 4 Analysis of variance in regression equation						
类型	SS	DF	MS	F	Pr>F	显著性
模型	960.21	9	106.69	247.64	<0.0001	**
A	60.61	1	60.61	140.68	<0.0001	**
B	7.03	1	7.03	16.32	0.0049	*
C	4.23	1	4.23	9.83	0.0165	*
AB	31.92	1	31.92	74.10	<0.0001	**
AC	6.10	1	6.10	14.16	0.0070	*
BC	16.81	1	16.81	39.02	0.0004	*

续表						
类型	SS	DF	MS	F	Pr>F	显著性
A ²	258.97	1	258.97	601.10	<0.000 1	* *
B ²	355.80	1	355.80	825.86	<0.000 1	* *
C ²	135.01	1	135.01	313.37	<0.000 1	* *
残差	3.02	7	0.43	/	/	/
失拟项	2.23	3	0.74	3.79	0.115 6	不显著
纯失误	0.97	4	0.20	/	/	/
总差	963.23	16	/	/	/	/

注:SS—变差平方和,DF—自由度,MS—均方,Pr>F—无显著影响的概率,* * * 极显著,* 显著。

由表 5 可知,回归方程的决定系数($R^2 = 0.996\ 9$),说明该模型可以很好的解释 99.69%的铅的去除率的变化情况;模型的调整相关系数(R^2_{Adj})为 0.992 8,说明拟合模型方程可靠,有很高的可信度,同时说明了该模型比较稳定、重复性较好、误差较小、可行性较高^[13];信噪比(Adeq Precision)为 38.550>4,说明该模型精密度较高,响应

表 5 回归方程误差统计分析

Table 5 Statistical analysis of regression equation error			
统计项目	数值	统计项目	数值
Std. Dev.	0.66	R-Squared	0.996 9
Mean	61.77	Adj R-Squared	0.992 8
CV /%	1.06	Pred R-Squared	0.961 7
PRESS	36.91	Adeq Precision	46.781 0

信号强,能够很好的反应实验结果^[14]。上述回归方程模型能够较好的预测和分析苹果酸-氯化胆碱-尿素体系去除土壤铅效果。

2.4.3 响应面分析

根据响应面优化实验的设计原理进行分析,如图 5 至图 7 所示。三维响应面图弯曲度越大即平方项(曲面作用)较好,说明两个单因素间的显著性越明显^[15]。根据等高线图来判断三因素对铅去除率的影响效果,等高线越接近椭圆表明两因素之间的交互作用越明显^[16-17]。图 5 中,苹果酸浓度与氯化胆碱-尿素之间存在显著交互作用且 $P(AB)<0.000\ 1$,表明二者对铅去除率的影响较为显著,铅去除率均随二者含量的增加而增加,苹果酸浓度方向变化较为明显,其对铅去除率的影响较为显著。图 6 中,铅去除率随苹果酸浓度的增加变化较振荡时间的明显。图 7 中,氯化胆碱-尿素与振荡时间的等高线亦接近椭圆,二者 $P(BC)$ 为 0.000 4,对铅去除率的影响显著;氯化胆碱-尿素含量的变化对铅去除率的影响更为显著。

综合响应面图和等高线图的分析,三种因素对铅的去除率的影响顺序:苹果酸浓度>氯化胆碱-乙二醇浓度>振荡时间,此结论与表 3 回归方程的方差分析表中所得到的结论相同。

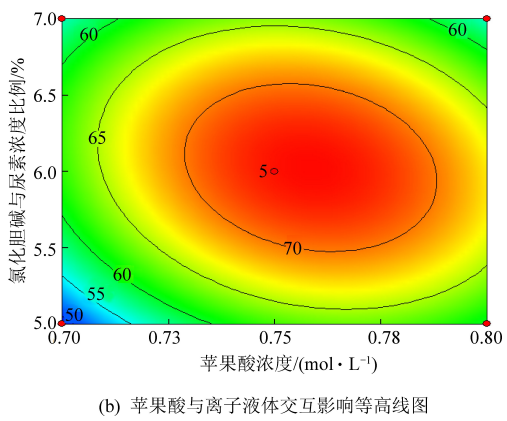
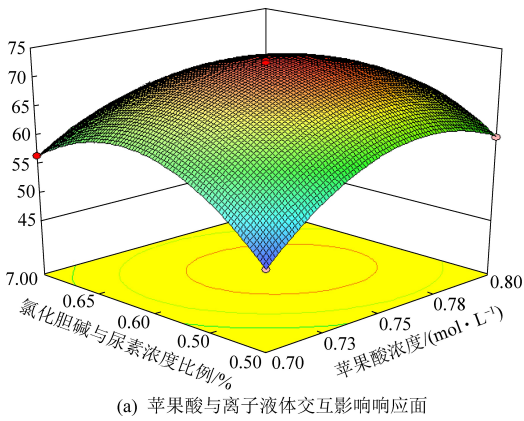


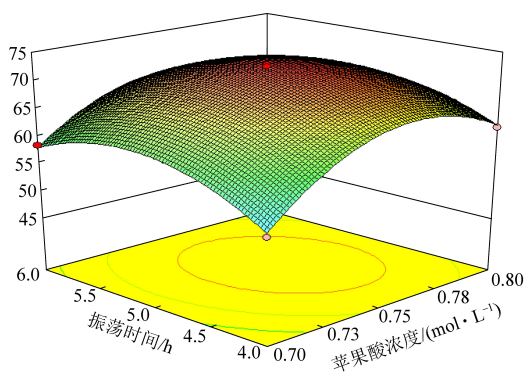
图 5 苹果酸与离子液体的交互影响

Fig.5 Interaction between malic acid and ionic liquid

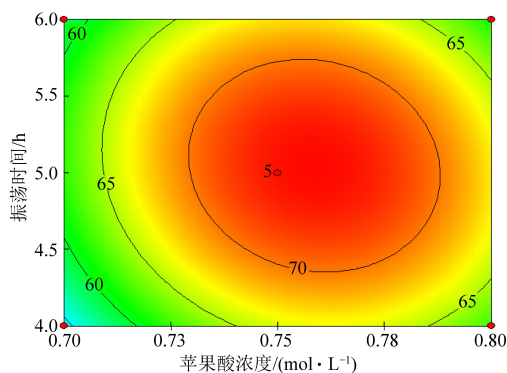
2.4.4 模型检验

通过响应面优化分析,最佳条件为苹果酸浓度 0.76 mol/L、氯化胆碱-尿素浓度为 6%、振荡时间 5.05 h,模型预测值为 72.44%,为了进一步验证该方法的可行性,对此最佳条件进行了 3 次重复

试验,得到的铅的实际去除率为 73.13%。实际值和模型预测值对比相差 0.69%,说明由实验结果建立的回归方程能够有效的反应不同单因素对铅去除率的影响,同时也证明了用响应面优化铅去除率回归方程模型是可行的。



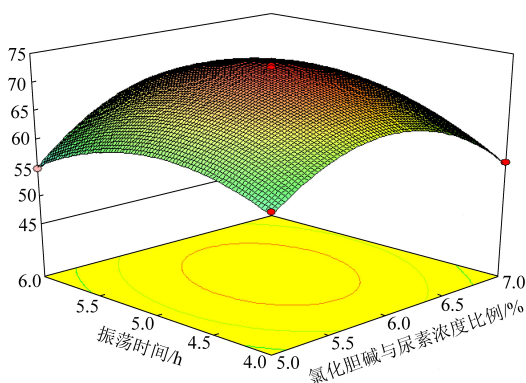
(a) 苹果酸与振荡时间交互影响响应面



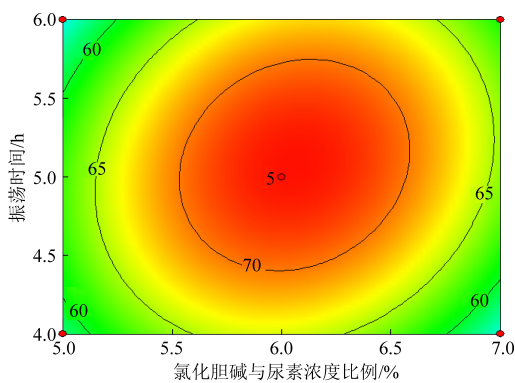
(b) 苹果酸与振荡时间交互影响等高线图

图 6 苹果酸与振荡时间的交互影响

Fig.6 Interaction between malic acid and oscillation time



(a) 离子液体与振荡时间交互影响响应面



(b) 离子液体与振荡时间交互影响等高线图

图 7 离子液体与振荡时间的交互影响

Fig.7 Interaction between ionic liquid and oscillation time

3 结论

本文通过筛选离子液体,探讨离子液体浓度、苹果酸浓度和振荡时间单因素条件,构建了苹果酸-氯化胆碱-尿素淋洗体系,应用响应面法对苹果酸-氯化胆碱-尿素淋洗去除滇南老矿区土壤中铅的淋洗工艺条件进行优化,建立了回归方程模型,优化得到的最佳工艺参数:苹果酸浓度 0.76 mol/L、离子液体(氯化胆碱-尿素)浓度为 6%、振荡时间 5.05 h,优化后的土壤中重金属铅的去除率为 73.13%,由验证实验可知实际值与模型预测值相近,说明该工艺合理可行。低共熔离子液体结合有机酸对土壤铅的去除率较单一有机酸淋洗体系有明显提高,将低共熔离子液体用于土壤铅的淋洗修复一定的研究意义。

参考文献

- [1] 米艳华,雷梅,黎其万,等. 滇南矿区重金属污染耕地的植物修复及其健康风险 [J]. 生态环境学报, 2016, 25 (5): 864-871.
- [2] 孙俊. 分析淋洗剂在重金属污染土壤修复中的应用 [J].

科技视界, 2014 (3): 254-255.

- [3] 马强,陈思涵,吴启堂,等. 化学淋洗技术修复重金属污染土壤的田间试验 [J]. 南华大学学报(自然科学版), 2020, 34 (6): 30-35.
- [4] 徐婷婷,余秋平,漆培艺,等. 不同淋洗剂对矿区土壤重金属解吸的影响 [J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2019, 37 (2): 188-193.
- [5] 夏振华,张世熔,曹雅茹,等. 低分子量有机酸及其共聚物去除土壤重金属研究 [J]. 农业环境科学学报, 2018, 37 (8): 1660-1666.
- [6] 孙浩然,胥思勤,任弘洋,等. 酒石酸、苹果酸对锑矿区土壤中砷锑的淋洗研究 [J]. 地球与环境, 2016, 44 (3): 304-308.
- [7] 刘友宝,李凤. 乙酰胺-柠檬酸低共熔离子液体的性质及在土壤重金属 Cu^{2+} 去除中的应用 [J]. 安全与环境学报, 2020, 20 (5): 1942-1949.
- [8] 宣亮,王玉军,刘海龙,等. 两种离子液体对 Cd^{2+} 在四种土壤上吸附的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2016, 35 (6): 1056-1063.
- [9] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. Chemical Communications, 2003, 9 (1): 70-71.
- [10] Abbott A P, Boothby D, Capper G, et al. Deep eutectic sol-

(下转 23 页)