

酶与茶皂素组合液对重金属 Cd 和 Pb 复合污染土壤的生态修复作用

林维晟，施小聪，廖素兰，许海皇

(福建省生态产业绿色技术重点实验室, 武夷学院 生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300)

摘要: [目的] 评价 α -淀粉酶与茶皂素对污染土壤中的 Cd, Pb 洗脱效果, 为重金属污染土壤的修复提供更准确的科学依据。[方法] 以重金属 Cd, Pb 污染的耕作层土壤为研究对象, 利用 α -淀粉酶和茶皂素复合淋洗对 Cd, Pb 污染土壤进行生态修复, 并测定土壤淋洗前后 Cd, Pb 形态的变化。[结果] 在反应时间 12 h, pH 4.0, 反应温度 30 °C, 茶皂素溶液和酶溶液配比 4:1 条件下, Cd, Pb 去除率分别为 88.87%, 43.97%。通过对修复前后重金属的形态分析, 发现酸提取态、可还原物态的重金属较容易去除, 淋洗后土壤中 Cd 和 Pb 均达到土壤环境质量 II 级标准。[结论] α -淀粉酶和茶皂素组合对土壤中 Cd, Pb 有明显的去除效果, 起到协同、增强作用。表明 α -淀粉酶和茶皂素组合在生态修复重金属污染的土壤方面具有一定的应用前景。

关键词: 茶皂素; α -淀粉酶; 生物修复; 重金属; 污染土壤

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2016)05-0013-07

中图分类号: X53

文献参数: 林维晟, 施小聪, 廖素兰, 等. 酶与茶皂素组合液对重金属 Cd 和 Pb 复合污染土壤的生态修复作用[J]. 水土保持通报, 2016, 36(5): 013-019. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2016.05.010

Bioremediation of Heavy Metal Cd, Pb Contaminated Soil by Enzymes and Tea Saponin Hybrid Liquid

LIN Weisheng, SHI Xiaocong, LIAO Sulan, XU Haihuang

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-industrial Green Technology, College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan, Fujian 354300, China)

Abstract: [Objective] The objective of this study is to evaluate the elution effect of α -amylase and tea saponin hybrid liquid on heavy metals such as Cd, Pb in soil, in order to provide a more accurate scientific basis for remediation of heavy metal contaminated soil. [Methods] Cd, Pb contaminated topsoil were selected as the study object, enzymes and tea saponin hybrid liquid was used to remediate the heavy metal contaminated soil. The changes of Cd, Pb before and after leaching were investigated. [Results] The removal efficiency of Cd and Pb were 88.87% and 43.97%, respectively. When the reaction time was 12 hours, pH value was 4.0, the reaction temperature was 30 °C and the ratio of tea saponin solution and enzymes solution was 4:1. The analysis of heavy metals before and after leaching showed that acid extractable and reducible metals were easier to remove. The content of Cd and Pb in soil after leaching reached up to the grade II standard of soil environmental quality. [Conclusion] There is a synergistic enhancement effect between tea saponin and enzymes solution. The combination of enzymes and tea saponin has great effects on the removal of heavy metals from contaminated soil. The combinations of α -amylase and tea saponin have bright prospects in bioremediation of heavy metals in contaminated soil.

Keywords: tea saponin; α -amylase; bioremediation; heavy metal; contaminated soil

收稿日期: 2015-11-20

修回日期: 2016-01-20

资助项目: 国家自然科学基金项目“基于限进介质—刺激响应分子印迹聚合物的研究”(21407118); 福建省科技厅引导(重点)项目“茶重金属监测、迁移、预警与防控关键技术研究与示范”(2015N0035); 福建省科技厅高校专项项目“新型生物洗涤剂的研制及在果蔬农药残留去除中应用”(JK2011058); 南平市科技局科技计划项目“闽北地区污染场地生态修复的研究”(N2012Z06(4)); 大学生创新训练计划建设项目(教育部)“光华水处理有限责任公司电镀污泥生态资源化利用研究”(201410397009)

第一作者: 林维晟(1972—), 男(汉族), 福建省福州市人, 硕士, 讲师, 主要从事环境生物技术研究。E-mail: lwslyh123@126.com。

重金属污染不仅导致土壤退化、农作物产量和品质降低,而且可能通过直接接触和食物链危及人类的生命和健康。其中以铅、镉等重金属元素生物毒性强且污染严重,成为中国第一类综合防治的重金属。对铅、镉等重金属污染土壤的修复研究已成为土壤污染处理方向的重要课题之一^[1]。目前,研究较多的是生物表面活性剂,包括鼠李糖脂、皂角苷、茶皂素等^[2]。其中,茶皂素是天然的糖苷类物质,表面活性良好,价格相对便宜,在环保、制药、洗涤剂、化妆品等领域应用广泛。另一方面,土壤污染呈现出多样性和复合性,使用单一的生物表面活性剂较难取得好的修复效果,例如,朱清清等^[3]研究了皂角苷在不同浓度、pH 值条件下对土壤重金属去除影响,结果表明,当皂角苷浓度为 50 g/L, pH 值为 5.2 时,土壤中 Cd, Cu, Zn 和 Pb 的去除率分别为 45.6%, 24.4%, 19.0% 和 17.6%, 重金属去除效果不理想。若采用组合淋洗的方式,可强化重金属的去除效果。其中,生物酶对环境条件要求不高,在土壤中具有较大的移动性,同时微生物吸收有机物和重金属时需借助特定吸收机制(扩散和渗透),而酶不需要,比微生物、植物对重金属污染土壤的处理更具有优势^[4-5]。利用生物表面活性剂和酶组合,可有效提高重金属污染土壤的处理效果,此方面研究国内外尚未见报道。

表 1 供试土壤基本性质

pH 值	有机质/%	阳离子交换量/ (mmol · kg ⁻¹)	土壤质量分数/%			Cd 含量/(mg · kg ⁻¹)	Pb 含量/(mg · kg ⁻¹)
			沙粒级	粉砂级	黏粒级		
3.80	2.36	121.5	34.9	39.3	25.8	2.86	335.21

1.2 试剂与仪器

茶皂素购于上海鑫纯化学试剂有限公司,临界胶团浓度(CMC)为 0.53 g/L; α -淀粉酶购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,酶活为 3 400 U/g;其他试剂均购于国药集团化学试剂有限公司;溶液配制都采用去离子水。

所用分析测试仪器包括:原子吸收分光光度计(AA-6300,日本);恒温振荡器(Eppendorf Innova 43,德国);pH 计(Sartorius PB-21,德国);电子天平(AB204-S,美国)。

1.3 试验方法

1.3.1 酶处理重金属污染土壤工艺条件 精确称取 0.6 g 人工污染土壤样品置于锥形瓶中,加入酶溶液 20 ml,在不同的质量浓度、反应时间、pH 值条件下,30 °C 恒温振荡 12 h。离心分离后,取上清液用火焰原子吸收分光光度法测定各重金属含量。试验重复 3 次。

本文拟利用 α -淀粉酶与茶皂素对污染土壤中的 Cd, Pb 去除作用进行研究,探讨影响 Cd, Pb 去除效果的因素,采用响应面法对反应条件进行优化,通过对去除前后土壤中 Cd, Pb 的存在形态进行比较,综合评价复合洗脱的效果,以期为重金属污染土壤的修复提供更准确的科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤样品采自武夷山市武夷学院湖边的耕地土壤,属于潮砂土。在同一耕作层土壤挖取深度为 80 cm 的 3 个典型土壤剖面,按照 0—20, 20—40, 40—60 和 60—80 cm 分层取样。采样结束后,剔除土壤中的石块以及植物残体(如根系)等,用四分法取 100 g 左右的耕作层土壤,经自然风干后,研碎,过 100 目尼龙筛。将 100 g 土壤样品浸入 500 ml Cd(NO₃)₂ · 4 H₂O, Pb(NO₃)₂ 配制的混合溶液中(该溶液含 Cd 4.8 mg/L, Pb 328.1 mg/L),室温振荡 72 h,自然风干陈化 2 周,备用。经测试,供试土壤基本性质见表 1。土壤中总 Cd 和总 Pb 的含量分别高达 2.86, 335.21 mg/kg, 分别超过了土壤环境质量 II 级标准的 9.5 和 1.3 倍[土壤 Cd 和 Pb 的环境质量 II 级标准值为 0.30(pH<6.5)和 250 mg/kg^[6]]。

1.3.2 茶皂素处理重金属污染土壤工艺条件 精确称取 0.6 g 人工污染土壤样品,加入茶皂素溶液 20 ml,在不同的质量浓度、反应时间、pH 值条件下,30 °C 恒温振荡 12 h。离心分离,测定各重金属含量。试验重复 3 次。

1.3.3 α -淀粉酶与茶皂素组合处理重金属污染土壤最佳工艺条件的确定 在上述试验基础上,称取 0.6 g 供试土壤样品分别加入不同配比的茶皂素和 α -淀粉酶混合液 20 ml,调节 pH 值为 4.0, 30 °C 振荡 12 h。离心分离后,测定 Cd, Pb 含量。

根据 Box-Behnken 中心组合设计原理,以组合液的 pH 值、反应温度、配比(即茶皂素液体体积:酶液体体积)3 个因素为自变量,重金属去除率为响应值,作 3 因素 3 水平的响应面分析试验,试验因素与水平见表 2,确定土壤重金属去除的最佳工艺条件。

1.3.4 重金属形态的测定 称取 10.0 g 供试土壤样品,用茶皂素与 α -淀粉酶组合液处理后,经离心后

去除上层清液后风干。称取经茶皂素与 α -淀粉酶组合液处理前后 2.5 g 土壤样品各 3 份,土样中重金属形态采用 BCR 法分级提取,原子吸收分光光度法测定,试验重复 3 次,分别测得酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态 4 种形态的重金属含量。

表 2 3 因素 3 水平响应面分析因素与水平

因素	水平		
	-1	0	1
pH 值	3.5	4.0	4.5
反应温度/℃	20	30	40
配比	3 : 1	4 : 1	5 : 1

2 结果与分析

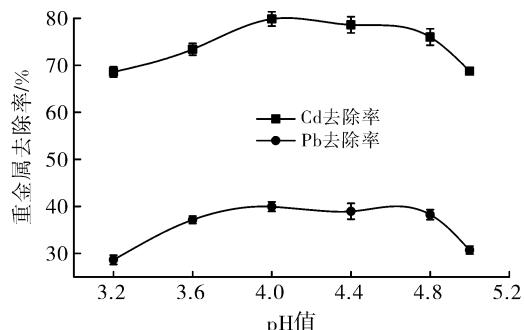
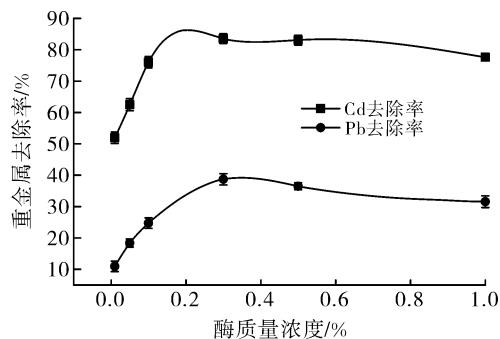
2.1 α -淀粉酶溶液对污染土样中 Cd, Pb 去除的影响

α -淀粉酶是Ⅲ级结构的蛋白质,其分子中含有较多可与重金属 Cd, Pb 相络合的活性部位:如巯基、含咪唑的配体、氨基、羧基等。 α -淀粉酶与重金属污染物作用机理为酶分子的活性部位与重金属相结合,形成较稳定的络合物,从而达到去除土壤中重金属的目的。Mulligan 等^[3]研究认为,在重金属未与土壤分离时,酶就已经与重金属络合了,使重金属从土壤上解吸下来,随着淋洗液不断的冲洗,重金属就从土壤中被去除。

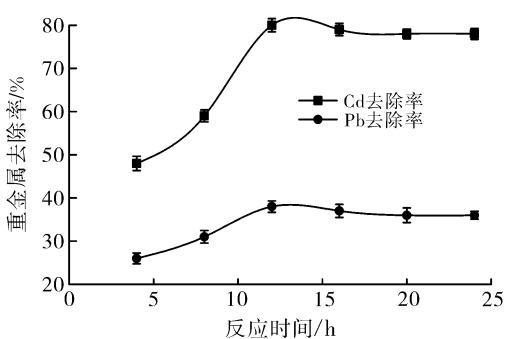
α -淀粉酶去除土壤中 Cd, Pb 反应的主要影响因素是 pH 值、酶质量浓度、反应时间、反应温度等,其中 pH 值是影响土壤重金属稳定性的重要因素,它除了直接影响被吸附重金属的形态外,还可以通过影响土壤其他组分、吸附解吸平衡、沉淀溶解平衡等改变重金属在土壤中的赋存形态。

由图 1 可知,pH 值对 Cd 去除率的影响比 Pb 去除率显著,这主要是与 2 种金属形态不同引起的。Cd 在土壤中的存在形态主要以酸提取态(即可溶及交换态)为主,当环境处于酸性条件下,容易大量解吸,故其去除率受 pH 值影响较大;而 Pb 主要以残渣态和可氧化态存在,受 pH 值影响相对较小。

酶的质量浓度对重金属 Cd, Pb 去除影响也较明显。由图 2 可知,低浓度时,酶主要与土壤中游离的金属络合,重金属的去除率低;随着酶浓度的增大,土壤中重金属进入酶的活性中心,与酶分子的巯基、氨基和羧基等结合,重金属不与土壤颗粒的重新结合,重金属的去除率也随之增加。当酶浓度超过 0.30% 时,重金属的解吸与吸附达到动态平衡,重金属去除率不再发生较大变化。

图 1 α -淀粉酶溶液 pH 值对重金属去除效果的影响图 2 α -淀粉酶质量浓度对重金属去除效果的影响

α -淀粉酶的酶促反应也受反应时间影响。由图 3 可知,当反应时间达到 12 h 后,重金属去除效果较为理想。其机理可能是,反应初期酶分子由于存在固液相的传质阻力,不易与土壤中的重金属相结合,去除率较低;随着振荡时间增加,酶分子传质速率增加,重金属的去除率也就提高。当酶的活性中心吸附达到饱和,形成较稳定的络合物,酶促反应速率保持恒定^[7]。

图 3 α -淀粉酶酶促反应时间对重金属去除效果的影响

2.2 茶皂素溶液对土样中 Cd, Pb 去除的影响

茶皂素是皂素中的一类,是一种糖甙化合物,它的基本结构包括配基($C_{30}H_{50}O_6$)、糖体及有机酸,属五环三萜类化合物^[8],具有良好的生物表面活性。Mulligan^[9]通过一系列的研究表明,生物表面活性剂是通过降低表面张力,从而达到改变表面性质。表面性质的改变削弱了土壤与重金属离子之间的黏附性,

从而促进了土壤中的重金属离子与其分离以及生物表面活性剂与重金属离子的络合。由图 4 可知,在 pH 值 3.0~4.2 的条件下,茶皂素溶液中的羧基脱氧离子化,降低了茶皂素的离子交换量,形成较多的小型胶束,提升了溶液中的茶皂素浓度,增大重金属的去除率。另一方面,重金属 Cd 在土壤中以酸提取态为主,pH 值为 4.0 时,重金属随有机物的降解,得到释放,易被络合;而以可还原态、可氧化态和残渣态为主的 Pb,重金属稳定性相对较大,不易释放,去除率较低。以上表明,pH 值对茶皂素对重金属的络合效果影响较为明显。

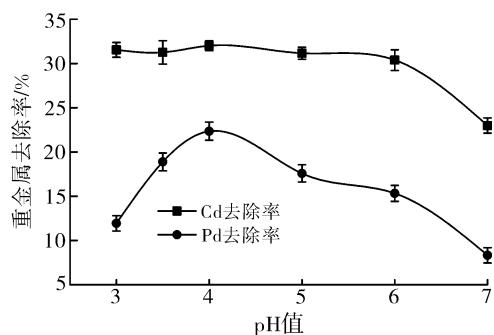
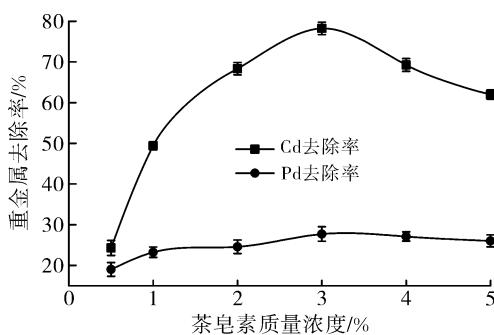


图 4 茶皂素溶液 pH 值对重金属去除效果的影响

茶皂素在低浓度时,以单分子形式吸附重金属;随着质量浓度的增大,形成胶团,这种胶团将重金属包围,转移到液相,同时阻止重金属与土壤颗粒的重新结合,重金属的去除率增加;当茶皂素浓度增加到一定值后,与重金属的络合反应达到平衡,重金属的去除率趋于稳定。不同存在形态重金属与茶皂素的络合能力不同,故去除率差别较大^[1,10]。由图 5 可知,当茶皂素的浓度为 3.0% 时,金属去除率趋于稳定。



5 茶皂素质量浓度对重金属去除效果的影响

在茶皂素与重金属作用过程中,会受到土壤的理化性质、金属的形态等因素的影响,存在着反应时间的增加,重金属重新从水相中转移到固相中的可能性。Hong 等^[11]研究发现污染时间 2 a 以上的自然

污染土壤,有机质含量越高的土壤,重金属的吸附容量越大,越难对重金属解吸。因此,反应时间不能太长,由图 6 可知,12 h 后的各重金属的解吸与吸附达到动态平衡,去除率变化不大。

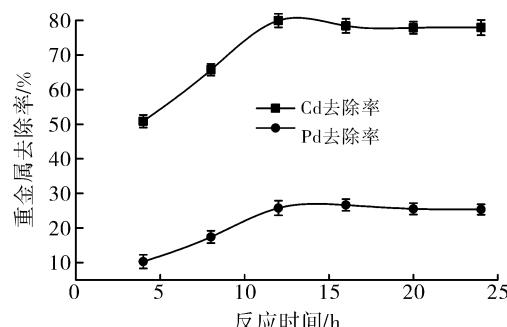


图 6 茶皂素溶液反应时间对重金属去除效果的影响

通过上述研究发现 α -淀粉酶和茶皂素对重金属都有一定的去除效果, α -淀粉酶对于 Cd 和 Pb 去除效果明显高于茶皂素。因此,在利用茶皂素的降低临界胶束浓度(CMC)的性质,扩大 Cd, Pb 在提取液中的容纳量的同时,利用 α -淀粉酶活性中心强化对 Cd, Pb 络合效果,有利于提高土壤重金属的提取、去除效果。研究同时还发现茶皂素和酶在参与重金属去除时,反应条件基本相似。因此,采用酶与茶皂素的复配,强化去除土壤中重金属的技术是可行的,有利于提高污染物的去除效果,实现土壤的“绿色修复”。

2.3 α -淀粉酶与茶皂素组合处理 Cd, Pb 污染土壤最佳工艺条件的确定

2.3.1 α -淀粉酶与茶皂素配比的确定 试验采用质量浓度为 0.3% α -淀粉酶溶液与 3.0% 茶皂素溶液进行复配,混合液体积为 20.0 ml,在 25 °C, pH 值为 4.0 条件下对供试土壤进行处理。从试验结果(图 7)可知,表明反应的阻力主要来自于 Cd, Pb 从固相转移到液相,存在传质阻力,即将重金属从土壤中增溶、洗脱出来,需克服阻力,茶皂素的用量需增加,来加快反应速率;而重金属与 α -淀粉酶螯合反应更易进行, α -淀粉酶使用量较少,故茶皂素用量多于 α -淀粉酶的用量。试验表明,茶皂素加入量为 15.0 ml,酶加入量为 5.0 ml,即茶皂素溶液和 α -淀粉酶溶液的配比为 3:1 时,Cd, Pb 的去除率较理想。

2.3.2 组合液处理 Cd, Pb 污染土壤试验分析 以 Pd 去除率为为例,利用 Design Expert 8 进行试验方案设计^[12],在反应时间 12 h 条件下进行优化试验,结果见表 3。以 pH 值、反应液配比、反应温度 3 个无因次因素为自变量、Pd 去除率为响应值,得 Pd 去除率对 3 因素的二次多元回归方程为

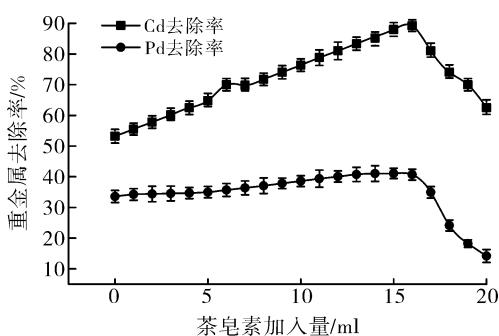


图 7 不同配比的反应液对各重金属去除率的影响

$$Y = 0.025 + 2.560 \times 10^{-3} X_1 + 3.444 \times 10^{-5} X_2 + 9.944 \times 10^{-5} X_3 + 3.965 \times 10^{-4} X_1^2 + 0.017 X_2^2 + 3.377 \times 10^{-3} X_3^2 + 6.722 \times 10^{-5} X_1 X_2 + 1.865 \times 10^{-4} X_1 X_3 + 3.965 \times 10^{-6} X_2 X_3 \quad (1)$$

式中: Y —Pd 去除率(%) ; X_1 —pH 值; X_2 —

α -淀粉酶和茶皂素组合液配比; X_3 —反应温度($^{\circ}$ C)。

从表 3 可以看出,模型显著性检验 p 为 0.000 7 (标准值为 $p < 0.01$),表明该模型高度显著,有统计学意义;从决定系数 $R^2 = 0.953 9$,校正决定系数 $R_{Adj}^2 = 0.984 6$,表明回归方程可信度和拟合度均较高,方程模拟效果较好,试验误差较小,可用于 Pd 污染物的去除试验的分析与预测。各因素对 Pd 去除率都有不同程度的影响,影响大小依次为溶液配比 (B)>反应温度 (C)>pH 值 (A)。通过回归模型分析,得到 Pd 去除率的最优工艺参数为溶液配比 4:1,反应温度 30 $^{\circ}$ C, pH 值 4.0,Pd 去除率预测值为 44.24%。重复 3 次试验,得 Pd 去除率实际值为 43.97%,与理论预测值相比,相对误差为 6.1%,试验结果合理,淋洗后土壤中 Pb 含量达到土壤环境质量Ⅱ级标准。

表 3 Pd 含量响应曲面二次回归分析结果

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Prob>F	显著性
模型	0.025	9	2.741E-003	16.09	0.000 7	显著
A (pH 值)	2.560E-003	1	2.560E-003	15.03	0.006 1	—
B (配比)	3.444E-005	1	3.444E-005	0.20	0.666 6	—
C (反应温度)	9.944E-005	1	9.944E-005	0.58	0.469 8	—
AB	6.722E-005	1	6.722E-005	0.39	0.549 9	—
AC	1.865E-004	1	1.865E-004	1.09	0.330 2	—
BC	6.896E-006	1	6.896E-006	0.04	0.846 3	—
A^2	3.965E-004	1	3.965E-004	2.33	0.171 0	—
B^2	0.017	1	0.017	97.24	<0.000 1	—
C^2	3.377E-003	1	3.377E-003	19.82	0.003 0	—
残差	1.193E-003	7	1.704E-004	—	—	—
失拟项	1.704E-004	3	3.581E-005	0.13	0.936 1	不显著
纯误差	1.085E-003	4	2.713E-004	—	—	—
总 和	0.014	16	—	—	—	—

2.3.3 Cd 污染物去除试验优化结果分析 试验同时分析了重金属 Cd 的去除率,结果表明模型显著性检验 $p < 0.000 1$,表明该模型高度显著;决定系数 $R^2 = 0.999 6$,校正决定系数 $R_{Adj}^2 = 0.998 5$,表明回归方程可信度和拟合度均较高,方程模拟效果较好,试验误差较小。在试验范围内对 Cd 去除率的影响大小依次为 pH 值 (A)>反应温度 (C)>溶液配比 (B)。Design Expert 软件分析回归模型,响应面法 (response surface method, RSM) 预测出来的最佳结果为:pH 值 4.0, 反应温度 30 $^{\circ}$ C、溶液配比 4 : 1,

Cd 去除率预测值为 89.06%。重复 3 次试验,得 Cd 去除率实际值为 88.87%,与理论预测值相比,相对误差分别为 2.1%,结果较理想,淋洗后土壤中 Cd 含量达到土壤环境质量二级标准。

2.4 修复前后土壤中 Cd, Pb 形态的分析

进一步分析组合淋洗液对 Cd 和 Pb 的哪些赋存形态有效,为研究重金属的环境效应及重金属污染土壤的治理修复提供理论依据^[13]。采用 BCR 法对组合法处理前后土壤中各重金属的形态分析结果见图 8。

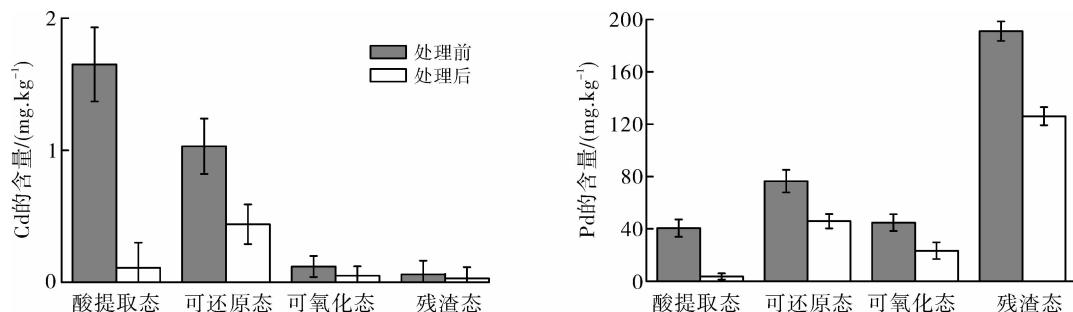


图 8 茶皂素与酶对土壤中重金属形态的影响

刘培亚等^[14]研究表明,Cd 在土壤中主要以酸提取态存在,Pb 主要以可还原态、残渣态存在。试验处理前,供试土样中 Cd 的酸提取态含量为 57.70%,可氧化态、残渣态和可还原态含量分别为 4.19%,2.10% 和 36.01%;Pb 的残渣态含量为 54.21%,酸提取态和可还原态含量分别为 11.50%,21.26%。经茶皂素和酶处理后,各形态的重金属从土壤中被洗脱至处理液中,含量都有所减少,反映了茶皂素和 α -淀粉酶溶液对 Cd 和 Pb 各种赋存形态都有一定的去除能力。由图 8 可知,Cd 被大量有效去除,其中可交换态的 Cd 去除最为明显,从 1.65 mg/kg 下降到 0.11 mg/kg,去除率为 93%;可氧化态含量也明显下降,达 67%;可还原态与残渣态的含量有所减少。

对于 Pb,组合液对酸提取态(交换态和碳酸盐结合态)的去除效果也较好,去除率为 91%;残渣态 Pb 的去除率为 34.05%,去除率较低。这与朱清清等^[3]、李光德等^[15]研究相一致,表明皂角苷淋洗,酸提取态的重金属最易被去除,其次为可还原态,可氧化态和残渣态的重金属很难被去除。根据可欣、黑亮等^[16-17]研究表明,酸溶解态(交换态和碳酸盐结合态)和可还原态(Fe/Mn 氧化物结合态)重金属含量越高,其环境风险也就越大。本试验结果表明, α -淀粉酶与茶皂素组合的淋洗液对酸提取态、可还原态的重金属去除效果最好,可氧化态的重金属有较好的去除效果,对残渣态的重金属也有一定的去除效果,提高了处理效率,降低了环境风险。与李光德等^[15]研究结果相比较,表明 α -淀粉酶对于土壤中重金属的去除效果明显,处理结果优于茶皂素的处理效果,是一种理想的土壤修复的生物材料,在生态修复重金属污染土壤中有一定的应用潜力。

3 结论

(1) α -淀粉酶、茶皂素都能有效去除酸性土壤中重金属镉和铅污染,酶、茶皂素的质量浓度和 pH 值

对重金属去除有较明显的影响。茶皂素和 α -淀粉酶的反应条件基本相似,茶皂素起到降低临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC),扩大 Cd, Pb 在提取液中的容纳量的作用; α -淀粉酶起到强化对 Cd, Pb 络合效果的作用,二者之间在重金属去除方面起到协同增强的作用,有利于提高污染物的去除效果,实现土壤的“生态修复”。

(2) 对 α -淀粉酶强化茶皂素去除重金属镉和铅的优化试验表明:采用质量浓度 0.3% α -淀粉酶和质量浓度 3.0% 茶皂素组合液作为淋洗液,在反应时间 12 h, pH 4.0, 反应温度 30 °C, 配比 4 : 1 的修复条件下,Cd, Pb 去除率分别可达 88.87%, 43.97%, 处理后土壤中 Cd, Pb 含量可达到土壤环境质量Ⅱ级标准。

(3) 通过对处理前后土壤中 Cd, Pd 的形态变化分析,表明 α -淀粉酶与茶皂素组合的淋洗液对酸提取态、可还原态的重金属去除效果最好,可氧化态的重金属有较好的去除效果,对残渣态的重金属也有一定的去除效果,提高了处理效率,降低了环境风险。另一方面,试验表明 α -淀粉酶处理土壤中 Cd, Pd 的能力优于茶皂素,是一种理想的土壤修复的生物材料,在生态修复重金属污染土壤中有一定的应用潜力,可开展进一步的研究。

[参考文献]

- [1] 周慤,张萌,陆友伟,等.土壤中 Pb, Cd 的稳定化修复技术研究进展[J].环境污染与防治,2015,37(5):83-89.
- [2] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F, et al. Metal removal from contaminated soil and sediments by thebi-surfactant surfactant[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(21):3812-3820.
- [3] 朱清清,邵超英,张琢,等.生物表面活性剂皂角苷增效去除土壤中重金属的研究[J].环境科学学报,2010,30(12):2491-2498.

- [4] Nannipieri P, Bollag J M. Use of enzymes to detoxify pesticide-contaminated soils and waters[J]. Journal of environmental quality, 1991, 20(3):510-517.
- [5] Bollag J M. Decontaminating soil with enzymes[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(10):1876-1881.
- [6] 中华人民共和国环境保护部. GB15618-1995 土壤环境质量标准[S]. 北京:国家环境保护局,1995.
- [7] 费杨,王晓丽. 重金属污染对土壤酶活性的影响[J]. 安徽农业科学,2014,42(1):99-101.
- [8] 文政安. 茶皂素:一种值得注意的天然化工原料[J]. 现代化工,1989,9(6):49-50.
- [9] Mulligan C N. Environmental applications for biosurfactants[J]. Environmental Pollution, 2005, 133 (2): 183-198.
- [10] 蒋煜峰,展惠英,张德懿,等. 皂角苷络合洗脱污灌土壤中重金属的研究[J]. 环境科学学报,2006, 26 (8): 1315-1319.
- [11] Hong K J, Choi Y K, Tokunaga S, et al. Removal of cadmium and lead from soils using aescin as a biosurfactant[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1999, 81(2):247-250.
- [12] 王冰芳,张学武. 响应曲面法优化西兰苔总黄酮的提取工艺条件[J]. 安徽农业科学,2010,38(1):359-362.
- [13] Zhang Hui. A comparison between heavy metals released from soil and its efficient speciation extracted by sequential extraction procedure[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2008, 27(1):36-40.
- [14] 刘培亚,李玉姣,胡鹏杰,等. 复合淋洗剂土柱淋洗法修复 Cd,Pb 污染土壤[J]. 环境工程,2015(1):163-167.
- [15] 李光德,张中文,敬佩,等. 茶皂素对潮土重金属污染的淋洗修复作用[J]. 农业工程学报,2009, 25 (10): 231-235.
- [16] 可欣,李培军,张昀,等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报,2007, 18(3):601-606.
- [17] 黑亮,胡月明,吴启堂,等. 用固定剂减少污泥中重金属污染土壤的研究[J]. 农业工程学报,2007, 23 (8): 205-209.

(上接第 12 页)

- [13] 王志伟,陈志成,艾钊,等. 不同雨强与坡度对沂蒙山区典型土壤坡面侵蚀产沙的影响[J]. 水土保持学报,2012,26(6):17-20,26.
- [14] 蒙阴县孟良崮水土保持试验站. 蒙阴县孟良崮水土保持试验站观测试验及研究成果汇编(1982—1990 年)[R]. 蒙阴:蒙阴县孟良崮水土保持试验站,1994.
- [15] 李子君,于兴修. 冀北土石山区坡面尺度径流特征及其影响因素[J]. 农业工程学报,2012,28(17):109-116.
- [16] 温磊磊,郑粉莉,杨青森,等. 雨型对东北黑土区坡耕地土壤侵蚀影响的试验研究[J]. 水利学报,2012,43(9): 1084-1091.
- [17] 景可,王万忠,郑粉莉. 中国土壤侵蚀与环境[M]. 北京:科学出版社,2005:55-58.
- [18] 彭文英,张科利. 不同土地利用产流产沙与降雨特征的关系[J]. 水土保持通报,2001,21(4):25-29.
- [19] 李广,黄高宝. 雨强和土地利用方式对黄土丘陵区水土流失的影响[J]. 农业工程学报,2009,25(11):85-90.
- [20] 杨春霞,肖培青,甄斌,等. 野外不同被覆坡面产流产沙特征[J]. 水土保持学报,2012,26(4):28-31,36.
- [21] 卫伟,陈利顶,傅伯杰,等. 半干旱黄土丘陵沟壑区降水特征值和下垫面因子影响下的水土流失规律[J]. 生态学报,2006,26(11):3847-3853.
- [22] 艾宁,魏天兴,朱清科. 陕北黄土高原不同植被类型下降雨对坡面径流侵蚀产沙的影响[J]. 水土保持学报,2013,27(2):26-30.
- [23] 江森华,谢锦升,王维明,等. 闽北不同土地利用方式与不同降雨强度对水土流失的影响[J]. 中国水土保持科学,2012,10(4):84-89.
- [24] 樊登星,余新晓,贾国栋,等. 北京山区灌草坡面水土流失特征及其影响因素[J]. 中国水土保持科学,2014,12 (2):24-28.
- [25] 汪灿,阮仁武,袁晓辉,等. 不同荞麦品种抗倒伏能力与根系及茎秆性状的关系[J]. 西南大学学报:自然科学版,2015,37(1):65-71.