

天冬氨酸衍生物在土壤重金属污染治理方面的研究进展

焦永康

(河北协同化学有限公司, 石家庄 050000)

摘要:本研究综述了土壤重金属污染的研究进展,对天冬氨酸的2种绿色衍生物聚天冬氨酸(PASP)和亚氨基二琥珀酸(IDHA)进行了相关介绍,并针对其作用特点总结了2种物质在土壤重金属污染治理方面的相关研究和应用进展。最后,笔者提出了在土壤重金属污染治理方面这2种化合物的应用前景和使用方向,认为这2种化合物可以将化学法与生物法结合起来进行土壤重金属污染的治理,能有效提高重金属治理的速率,应用前景广阔。

关键词:聚天冬氨酸;亚氨基二琥珀酸;土壤重金属治理;化学法;生物法

中图分类号:X53

文献标志码:A

论文编号:casb2021-0940

Treatment of Soil Heavy Metal Pollution by *L*-Aspartic Acid Derivatives: Research Progress

JIAO Yongkang

(Hebei Think-Do Chemicals Co., Ltd., Shijiazhuang 050000)

Abstract: This study reviewed the research progress of soil heavy metal pollution, introduced two biological derivatives of *L*-Aspartic acid, polyaspartic acid (PASP) and iminodisuccinate acid (IDHA), and summarized the research on the two compounds and their application in the treatment of soil heavy metal pollution. At the end of the paper, the author put forward the application direction and prospect of these two compounds in the treatment of soil heavy metal pollution, pointed out that these two compounds could be used to combine chemical and biological methods for the treatment of soil heavy metal pollution, effectively increase the rate of heavy metal treatment and have a broad application prospect.

Keywords: polyaspartic acid (PASP); iminodisuccinate acid (IDHA); treatment of soil heavy metal; chemical method; biological method

0 引言

土壤是人类赖以生存的资源之一,是生态环境的重要组成部分。人类在改造自然的进程中,特别是随着工业的大发展和全球贸易的扩大,化工行业取得了飞速的发展^[1]。随之而来的是化工污染对环境的破坏日趋严重^[2],其中土壤重金属污染问题变得尤为突出^[3-4]。在国外,由镉超标引起的骨疼痛病和汞超标引起的水俣病等直接威胁着人们的生活和健康安全^[5-7]。而在中国广东2013年前后发生的“湖南镉大米事件”

也给人们敲响了警钟^[8]。2016年5月28日,国务院《土壤污染防治行动计划》(土十条)实施,其中明文规定要开展污染治理与修复,改善区域土壤环境质量,尤其是要在浙江省台州市、湖北省黄石市、湖南省常德市、广东省韶关市、广西壮族自治区河池市和贵州省铜仁市等重金属土壤污染较重的区域建立先行区;并发挥政府主导作用,由中央和地方各级财政设立土壤污染防治专项资金,加大对土壤污染防治工作的支持力度。自20世纪90年代开始,绿色化学品及其相关技术在土

基金项目:横向合作项目“新型复合肥料的研制、应用与推广”(2019110001000850);国家重点研发计划项目“十三五”期间“环京津夏玉米化肥农药减施增效技术集成与示范(2018YFD0200608)。

作者简介:焦永康,男,1984年出生,河北石家庄人,工程师,硕士,主要从事新型肥料的研究及推广、新化合物在肥料中的应用及推广、土壤重金属修复等方向的研究。通信地址:050000 河北省石家庄循环化工园区石炼中街a6号 河北协同化学有限公司, Tel:0311-86510810, E-mail: jiaoyongkang@126.com。

收稿日期:2021-09-30, **修回日期:**2021-12-08。

壤重金属污染治理方面得到了极大的发展,其中与天冬氨酸衍生物聚天冬氨酸(PASP)和亚氨基二琥珀酸(IDHA)有关的研究较为突出。

1 仿生合成化学品——PASP

PASP是一种水溶性人工合成类蛋白,天然存在于海洋具壳类生物如牡蛎的粘液中。PASP结构中游离着众多的羧基和氨基,具有不对称的 α 、 β 2种构型,是一类用途广泛、环境友好的多功能生物高分子材料^[9],广泛用于植物营养补充、肥料增效、水处理行业的分散阻垢^[10-11]、土壤重金属治理等。在众多的应用领域中,PASP对作物生长的促进作用^[12-14]最为重要。鉴于PASP独特的螯合、分散金属离子的功能,聚天冬氨酸盐用于土壤重金属污染的治理方面的功能越来越被众多科研人员所看重。目前聚天冬氨酸盐在该方面的研究主要集中于化学治理法和生物治理法。

1.1 化学治理法

PASP土壤重金属污染的化学治理法指利用PASP螯合金属离子的特性,通过将其与重金属离子相结合,再使用淋洗或萃取的方法使得PASP-重金属螯合物与土壤分离,从而去除土壤中重金属的方法。

PASP用于土壤重金属污染治理时,受环境pH影响较小。曹振宇^[15]的研究表明,当PASP被应用于污染土的振荡淋洗处理时,在较低的pH环境下,聚天冬氨酸盐对重金属的去除率较高,尤其在pH 1时。而在针对上海市桃浦污水处理厂污泥重金属所作的研究^[16]中,研究人员发现,在中等酸度下,PASP对污泥中的各种重金属有良好的萃取性能。

但是,在PASP能够活化的重金属种类方面研究人员则各执己见,但都可从侧面表现出其螯合重金属种类的丰富性。张华^[16]发现通过与过氧化氢的共同作用,PASP能有效萃取出污泥中的Zn、Ni、Cu,以及部分Cd和Cr。方一丰等^[17]通过研究认为PASP对重金属离子Cd有较好的提取效果,提取率均超过50%,并且PASP用量越大提取效果越好。而温东东^[18]则认为,PASP能有效去除土壤中的Pb,但是对Cu和Cr的去除强化作用并不明显;造成这一结论的原因主要为PASP促进了土壤中重金属Cu和Cr形态的转变,使得其移动性变差,从而影响了其提取效率。

1.2 生物治理法

PASP土壤重金属污染的生物治理法指的是将PASP作为生物法土壤重金属污染治理的辅助手段,利用PASP对作物体内生物酶的调控作用或者PASP对土壤的改良作用^[19],促使PASP与土壤中的Fe、Zn、Mn等金属离子结合形成作物的外源生物酶,从而促进作

物产量和品质的提升^[20-21]、增强作物对重金属的吸收,进而达到治理土壤重金属的一种方法。而作为国内应用极为广泛的增效剂,PASP对作物生长的提升作用^[22-24]是毋庸置疑的,而这一点则为广大的科研工作者在重金属治理研究方面提供了灵感。

许丽^[25]的研究表明,PASP能够促进香根草的生长,增加香根草的叶绿素含量,加强植物的光合作用,尤其是在低浓度Cu条件下,PASP可以促进香根草的生长,并能在一定程度上缓解Cu对香根草组织的伤害。张鑫等^[26]则发现,在一定浓度范围内,PASP对Pb和Cd的活化能力随PASP浓度的增加而增加;同时在盆栽试验中发现PASP对玉米修复重金属污染土壤有明显的强化作用。许伟伟等^[27]认为PASP与FeCl₃共用在Cd污染方面效果较好,同时与其他化学药剂不同的是使用PASP处理能够明显提高作物的生物量增长。窦巧惠^[28]发现番茄在Cu和Cd胁迫下,施用聚天冬氨酸盐不但可以平衡植株的营养、改善生物体内酶的活性、促进作物生长,同时能够提高番茄的品质、降低Cu和Cd的可吸收态的含量,有利于土壤重金属污染的治理。

2 绿色螯合剂—IDHA

螯合剂是应用最为广泛的化学品之一,其应用领域涵盖医药、化工、纺织、日化、造纸、食品、皮革、橡胶、农业、油田、采矿、土壤治理等几乎所有的行业。传统螯合剂主要包括乙二胺四乙酸及其盐(EDTA)、次氨基三乙酸及其盐(NTA)、二乙基三胺五乙酸及其盐(DTPA)、柠檬酸、酒石酸等^[29-30];其中EDTA以优异的螯合能力、优异的性价比,成为用量最大的螯合剂^[31]。但EDTA生产过程污染严重且在自然环境中难以降解,会造成严重的环境污染并可能在施用后造成重金属物质的淋溶进入地下水系统,从而对人类的健康造成一定的风险^[32-34]。此外,含EDTA的废水排放后会携带水底淤泥中的有害金属进入水体,从而对人体和生态健康造成新的危害;因此欧盟出台了相关规定要求河流中EDTA浓度为10~100 $\mu\text{g/L}$,湖泊中浓度为1~10 $\mu\text{g/L}$,是所有人造化合物中最严格的要求^[35]。随着环保意识的加强,人们逐渐开始对此有所行动,欧盟1999/476/ECL187/52号指令就明确禁止了EDTA在食品^[36]、药品^[37]、纺织等多个行业中的使用,同时对其在洗化^[38]行业中的使用进行了限制,并逐渐加强对绿色化学品的研究。在短短几年内,世界范围内涌现了诸多具有螯合性能的新型化学品,IDHA就是其中的代表。

IDHA化学性质比较稳定,在强酸、强碱介质中,均能维持较好的稳定性。与EDTA相比,有2项突出的特点:(1)具有四羧酸配体结构,螯合能力中等,容易

实现对金属离子的螯合和解螯合,对一般金属离子的络合常数略低于EDTA,但是部分离子如 Cu^{2+} 的螯合常数高于EDTA^[39]; (2)无毒无害、生产过程清洁、易生物降解^[40],可完全分解为可被生物利用的氨基酸和琥珀酸。目前该化学品已经开始逐渐应用于农业、印染、造纸、日化、水处理及重金属污染等多个领域^[41-43]。而关于IDHA修复土壤重金属污染方面的报道亦主要集中于生物治理法和化学治理法。

2.1 生物治理法

刘晓娜^[44]认为IDHA(盐)处理玉米植株使得地上部Cd浓度显著大于空白对照和EDTA处理,同时可以使得地上部和根部Cu浓度均显著优于空白对照和EDTA处理,有助于加快土壤重金属的治理。田浩琦^[45]通过试验证明IDHA(盐)可以活化土壤中固定的As、Cd,促进植物对重金属的吸收。

2.2 化学治理法

化学治理法具有快速将受污染土壤中的重金属去除的特点,是应用广泛且能彻底解决问题的方法^[46],但是如何有效地将螯合剂与重金属进行分离后循环利用是一个难题。

通过不断的研究,研究人员发现新型的IDHA具有解决上述难题的潜质:(1)IDHA螯合效率高。据研究^[47],IDHA(盐)在一定条件下对电厂污泥中Cd的萃取率为68%,同时在磷酸的投加量为1.2%条件下,IDHA对污泥中Cu和Ni的萃取效果大幅提升,萃取率均超过90%。段高旗^[48]通过研究发现IDHA对电厂污泥中的重金属有良好的去除效果,尤其是在IDHA与重金属的总摩尔比为8:1且加入少量的 H_3PO_4 的情况下去除效果最佳。(2)IDHA容易洗脱,易于实现分离。胡晓钧^[49]将IDHA作为环保淋洗液的主要成分,在土壤酸度为中性条件下,IDHA对土壤中的重金属都有很好的洗脱能力,单次淋洗去除率均高于90%,能高效洗脱土壤中的重金属,并发现IDHA在环境中能够完全被微生物降解,不会对环境造成污染,是一种理想的环保型重金属土壤修复淋洗物质。(3)IDHA能够改变重金属的存在形态,具有从根本上解决重金属污染的潜力。王贵胤等^[50]通过研究发现IDHA可有效去除污染土壤中重金属并降低残留重金属的环境风险,可降低土壤中水溶态、可交换态和碳酸盐结合态Cd、Pb和Zn的残留量,而陈春乐等^[51]也得到了相似的结果。

3 展望

与现有的土壤重金属离子螯合剂相比,PASP及IDHA具有其独特之处:(1)这2个物质具有中等螯合

能力,在后期处理中比较容易与重金属离子分离;(2)这2个物质容易降解,降解后的产物为天冬氨酸和马来酸混合物,可以被作物或者微生物所利用,无残留,亦不会造成有机物对土壤的污染;(3)这2个物质均具有生物促进作用,可以作为土壤重金属污染治理的辅助手段使用;(4)这2个物质中,IDHA化学法功能可能优于生物法功能,而PASP则相反。

通过相关研究,不同治理方法的联用能够有效提高重金属污染治理的效率,比如微生物修复剂-化学修复剂混用修复法^[52]、生物炭材料-生物修复法(鸭拓草)^[53]、高活性沸石-微生物修复法^[54]和微生物(黄曲霉)-植物(黑麦草)修复法^[55]等。因此,笔者认为将上述产品联用可以使生物法与化学法有机的结合起来,不但能体现化学法的快速高效,也能体现生物法的安全绿色,可形成新型生物-化学法的治理形式。笔者认为PASP和IDHA应用于土壤重金属污染治理可以尝试进行生物-化学法,即将两者共同使用后,利用PASP生物增效的作用和IDHA的化学提取功效,共同促进重金属污染治理工作的进行。

虽然本研究中提到的部分报道仍处于研究阶段,但随着“土十条”等国家政策中相关规定的落实和扶持力度的增强,PASP与IDHA用来治理重金属污染土壤前景将会越来越好。

参考文献

- [1] 雷宁华. 有机化工原料工业生产现状与发展现状研究[J]. 中国化工贸易,2019,3:3.
- [2] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京:科学出版社,2002:46-58.
- [3] 万云兵,仇荣亮,陈志良,等. 重金属污染土壤中提高植物提取修复功效的探讨[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(4):56-59.
- [4] 扶惠华,王煜,田廷亮. 镍在植物生命活动中的作用[J]. 植物生理学通讯,1996,32(1):45-49.
- [5] 张西科,张福锁,李春俭. 植物生长必需的微量元素——Ni[J]. 土壤,1996,28(4):176-179.
- [6] 樊文华,刘素萍. 钴的土壤化学[J]. 山西农业大学学报,2004,24(2):194-198.
- [7] AERY A, JAGETIYA B. Effect of cobalt treatments on dry matter production of wheat and DTPA extractable cobalt content in soils [J]. Communications in soil science and plant analysis,2000,31(9-10):1275-1286.
- [8] 王秀敏,魏显有. 施用钴盐对玉米幼苗植株生长及钴含量的影响[J]. 河北农业大学学报,1999,22(2):22-23.
- [9] GUITERREZ E, MILLER T, GONZALEZ J, et al. Characterization of immobilized poly- L- aspartate as a metal chelator[J]. Environmental science & technology,1999,33(10):1664-1670.
- [10] 王朝阳,任碧野,童真. 可生物降解材料聚天冬氨酸的研究进展[J].

- 高分子通报,2002(5):29-34.
- [11] 陶虎春,黄君礼,杨士林,等. 水溶液中聚天门冬氨酸的生物降解性研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2004,36(12):1659-1662.
- [12] 李建刚,韩卫红,马翔龙,等. “聚天门冬氨酸”后效对小麦群体和产量的影响[J]. 中国农村小康科技,2006(2):43,55.
- [13] 李建刚,韩卫红,马翔龙,等. 不同品牌“聚天门冬氨酸”在玉米上研究初报[J]. 中国农村小康科技,2007(2):74-75,77.
- [14] 许峰,沈剑,赖清云. 聚天门冬氨酸在水稻生产中应用研究[J]. 现代农业科技,2011(6):305-306.
- [15] 曹振宇. 重金属污染土壤的淋洗修复研究[D]. 北京:北京化工大学,2014.
- [16] 张华. 污泥中重金属的萃取及分离技术研究[D]. 上海:同济大学,2006.
- [17] 方一丰,郑余阳,唐娜,等. 生物可降解络合剂聚天门冬氨酸治理土壤重金属污染[J]. 生态环境,2008,17(1):237-240.
- [18] 温东东. 重金属污染土壤电动修复及其机理研究[D]. 上海:华东理工大学,2017.
- [19] 雷占奎,杨小兰,马雯场,等. 聚天门冬氨酸对土壤理化性状的影响[J]. 陕西农业科学,2007(3):75-76.
- [20] 杨小兰,雷全奎,郭建秋,等. “金回报”肥料增效剂在花生上的应用效果[J]. 安徽农业科学,2005,33(3):413.
- [21] 焦永康,范占权,刘书通,等. 叶面喷施聚天门冬氨酸盐对黄冠梨效应的研究[J]. 落叶果树,2017,49(4):9-10.
- [22] 李爱芳,马丰粟,张春奇,等. 金回报在白菜上的应用效果[J]. 中国农村小康科技,2005(9):46.
- [23] 马丰粟,李爱芳,张春奇,等. 金回报在日光温室番茄上的应用效果[J]. 中国农村小康科技,2005(7):46.
- [24] 李爱芳,张春奇,查素娥,等. 金回报肥料增效剂在萝卜上的应用效果[J]. 中国瓜菜,2006(5):25-26.
- [25] 许丽. 香根草修复富营养化水体及去除重金属铜污染的研究[D]. 上海:华东理工大学,2011.
- [26] 张鑫,史璐皎,刘晓云,等. 聚天门冬氨酸强化植物修复重金属污染土壤的研究[J]. 中国农学通报,2013,29(29):151-156.
- [27] 许伟伟,李方舟,任静华,等. 活化剂与植物联合修复Cd污染土壤的田间研究[J]. 环境科学与技术,2019,42(7):126-130.
- [28] 窦巧惠. 聚天门冬氨酸对铜、镉复合胁迫下番茄的缓解效应[D]. 泰安:山东农业大学,2016.
- [29] SAHUQUILLO A, LOPEZ SANCHEZ J, RUBIO R. Use of a certified reference material forextractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure[J]. *Analytica chimica acta*,1999,382(3):317-327.
- [30] BABULA P, ADAM V, OPATRILOVA R, et al. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review[J]. *Environmental chemical letter*,2008,6(4):189-213.
- [31] GRICMAN H, VODNIK D, VELIKONJA B, et al. Ethylenediaminedissuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction[J]. *Journal of environmental quality*,2003,32(2):500-506.
- [32] JEZ E, LESTAN D. EDTA retention and emissions from remediated soil[J]. *Chemosphere*,2016,151:202-209.
- [33] ZENG Q R, SAUVE S, ALLEN H E, et al. Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils[J]. *Environmental pollution*,2005,133(2):225-231.
- [34] KOS B, LESTAN D. Induced phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers[J]. *Environmental science & technology*,2003,37(3):624-629.
- [35] FRIMMEL F H. Physiochemical properties of ethylene dinitrilote-traacetic acid and consequences for its distribution in the aquatic environment[A]. In: SCHWAGER M J. *Detergents in the environment*[M]. Mareel Dekker: New York,1997,289-312.
- [36] 王琼,方艳红,徐金瑞. 罐头食品中EDTA残留量的薄层色谱测定[J]. 华侨大学学报:自然版,2002,23(1):37-39.
- [37] 吕蓓蓓,李涛,田静,等. 离子色谱法同时测定奥拉西坦注射液微量EDTA及磷酸根离子[J]. 药物分析杂志,2011(5):987-989.
- [38] CAGNASSO C E, LOPEZ L B, RODRIGUEZ V G, et al. Development and validation of a method for the determination of EDTA in non- alcoholic drinks by HPLC[J]. *Journal of food composition & analysis*,2006,20(3):248-251.
- [39] 吴长或. 顺丁烯二酸酐转化与产品性能的研究[D]. 天津:天津大学,2006.
- [40] 李静. 亚氨基二琥珀酸的合成与应用研究[D]. 天津:天津大学,2001.
- [41] REINECKE F, GROTH T, HEISE K, et al. Steinbuechel A. Isolation and characterization of an achromobacter xylosoxidans strain B3 and other bacteria capable to degrade the synthetic chelating agent iminadisuccinate[J]. *FEMS microbiology letters*,2000,188:41-46.
- [42] 董俊晶. 亚氨基二琥珀酸及漆酶/甘氨酸体系提升纸浆过氧化氢漂白性能的研究[D]. 广州:华南理工大学,2019.
- [43] 郭俊华. 亚氨基二琥珀酸四钠盐在皂基洗衣粉中的研究与应用[J]. 中国洗涤用品工业,2017(6):34-38.
- [44] 刘晓娜. 螯合剂-AM菌根对玉米吸收重金属及重金属化学形态的影响[D]. 北京:中国地质大学,2012.
- [45] 田浩琦. 绿色活化剂的微生物激活效应对土壤镉砷的活化效能研究[D]. 太原:山西大学,2020.
- [46] 凌辉,谢水波,唐振平,等. 重金属污染土壤的修复方法及其在几类典型土壤修复中的应用[J]. *四川环境*,2012,31(1):118-122.
- [47] 吴青. 生物可降解螯合剂IDS与GLDA去除工业污泥中重金属的研究[D]. 新乡:河南师范大学,2015.
- [48] 段高旗. 亚胺基二琥珀酸对污泥中重金属的萃取研究[D]. 新乡:河南师范大学,2013.
- [49] 沈阳大学. 一种用于治理重金属污染土壤的环保型淋洗液[P]. 中国专利,CN201310229897.0,2013-09-25.
- [50] 王贵胤,张世熔,吴晓宇,等. 重亚氨基二琥珀酸修复重金属污染土壤及环境风险削减评估[J]. *中国环境科学*,2020,40(10):4468-4478.
- [51] 陈春乐,杨婷,邹县梅,等. 可生物降解螯合剂亚氨基二琥珀酸和谷氨酸-N,N-二乙酸对重金属污染土壤的淋洗修复及动力学特征[J]. *生态与农村环境学报*,2021,37(3):394-401.
- [52] 中科云恒(成都)环境科技有限公司. 假单胞菌土壤修复剂及其在修复重金属污染土壤中的应用[P]. 中国专利,CN202111136022.7,2021-12-03.
- [53] 中国环境科学研究院. 一种土壤重金属污染的植物修复装置和修复方法[P]. 中国专利,CN202010954996.5,2021-11-26.
- [54] 盛世生态环境股份有限公司. 一种修复重金属污染土壤的改良剂及其制备方法、应用[P]. 中国专利,CN202010609219.7,2021-10-29.
- [55] 安徽农业大学. 黄曲霉TL-F3强化黑麦草修复重金属污染土壤的方法[P]. 中国专利,CN202010623709.2,2021-10-08.