

# 有机螯合剂对污染土壤中 Pb 和 Cd 淋洗修复研究

许端平, 李晓波

(辽宁工程技术大学 环境科学与工程学院, 阜新 123000)

**摘要:** 以辽宁省某锌厂附近农田耕作层土壤为研究对象, 采用酒石酸、柠檬酸和草酸为淋洗剂, 在不同实验条件下进行振荡淋洗实验, 研究三种有机螯合剂淋洗土壤中 Pb 和 Cd 的最佳环境条件以及淋洗机理。结果表明: 酒石酸、柠檬酸和草酸在液固比为 20, 淋洗液浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度为  $30^\circ\text{C}$ , pH 为 3 的实验条件下, 对 Pb 和 Cd 的淋洗效果最好; 温度升高, 导致重金属离子的扩散速率相应提高, 从而提高重金属的淋洗率; pH 降低, 有机酸中所含质子数越多, 对重金属的活化能力越大, 提高重金属化合物的可溶性, 从而提高重金属淋洗率; 酒石酸、柠檬酸和草酸对酸可提取态的 Pb 和 Cd 均有很好的去除效果, 对可还原态和可氧化态有一定程度的去除效果。

**关键词:** 有机螯合剂; 淋洗修复; 去除率; Pb; Cd

**中图分类号:** X53      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1674-9901(2015)02-0120-07

## Removing Pb and Cd from soil by organic chelators

XU Duan-ping, LI Xiao-bo

(College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** Heavy metal contaminated soil sample was collected from farmland surrounding a zinc refinery plant in Liaoning Province. For the purpose of investigating the best leaching environmental conditions and the mechanism of three organic chelators on leaching remediation of heavy metal contaminated soil (Cd and Pb), oscillation and leaching experiments were conducted under the condition of different environmental factors by using tartaric acid, citric acid and oxalic acid as the eluents. The results showed that the optimum leaching conditions of three organic acids on leaching Cd and Pb from soil were as follows: the ratio of solution to solid was 20, eluent concentration was  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , temperature was  $30^\circ\text{C}$ , pH value was 3.0. The removal efficiency was increased with the increase of temperature and the decrease of pH value. Because the diffusion rate of heavy metals from soil to solution would be accelerated which facilitated desorption of Pb and Cd from soil with the increase of temperature. The more quantity of protons was contained in the organic acid, the activation ability of heavy metal was greater with the decrease of pH value, which improved the solubility of heavy metal compounds. Extractable Pb and Cd from soil were more effectively removed than reducible and oxidizable Pb and Cd by using tartaric acid, citric acid and oxalic acid.

**Key words:** organic chelators; washing remediation; removal; Pb; Cd

我国重金属污染的土壤占耕地总面积的 1/6 左右, 每年被重金属污染的粮食更是高达数百万吨

(中华人民共和国环境保护部, 2002; Nicholson et al, 2003; Yao et al, 2012; 易龙生等, 2013)。

收稿日期: 2014-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41373125)

通讯作者: 许端平, E-mail: xdp1961@sina.com

东北铅锌生产基地是我国开发较早的铅锌生产基地之一。50 年代初期, 其铅产量占全国铅产量的 80% 以上, 其生产过程排放的废弃物也给周边农田土带来了不同程度的重金属污染(依艳丽等, 2008)。因而, 了解重金属在土壤中的存在形态、解吸及其环境影响因素具有重要的生态学意义, 因为重金属在土壤中的迁移能力决定了其对环境风险的影响, 而其迁移特性与存在形态密不可分; 通过研究重金属的解吸行为, 可以预测土壤环境中重金属的迁移转化和归宿, 为重金属污染土壤的修复、治理提供有价值的参考或指导。目前, 土壤淋洗法已在国内外被广泛使用, 土壤淋洗法是利用化学试剂将受污染土壤固相中的有机和无机污染物转移到液相流体, 以达到修复污染土壤的目的。淋洗法的关键是寻找一种淋洗剂, 既能有效提取重金属, 又不破坏土壤物理、化学和生物结构, 而酒石酸、柠檬酸和草酸等有机螯合剂具有成本低、效率高、来源广和无二次污染等优点, 是理想的环境友好型淋洗剂(Strobel, 2001; Kos and Lestan, 2004; Lim et al, 2004; Tandy et al, 2004; 徐仁扣等, 2005; Luo et al, 2005; Jia et al, 2009; Pocięcha and Lestan, 2010)。

本研究选取酒石酸、柠檬酸和草酸为淋洗剂, 研究在不同液固比、不同淋洗剂浓度、不同 pH 值和不同温度下其对受试土样中 Pb 和 Cd 的淋洗效果以及淋洗前后土壤中 Pb 和 Cd 的存在形态, 以期得到最佳的淋洗条件以及 Pb 和 Cd 不同形态的

去除效果, 为重金属污染土壤淋洗修复方法提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土样采自辽宁省葫芦岛某锌厂周边农田耕作层土壤, 采样深度为 0~20 cm, 土样经自然风干后, 剔除植物残体和石块, 磨碎, 过 2 mm 尼龙筛备用。供试土样 pH 值(水土比 2.5:1)用 pH 计(PHS-3C)测定, 有机质含量采用 NY/T85-1988 测定, 阳离子交换量采用 LY/T1243-1999 测定, 粒径分布用马尔文激光粒度仪测定, Pb 和 Cd 含量采用 USEPA3052 测定(US Environmental Protection Agency, 1996; Ygor et al, 2014), 矿物组成用德国 Bruker AXS 公司 D8advanceSB 001 型 X 射线衍射仪测定。测试条件: CuK $\alpha$  射线, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.02, 速度 0.1 s。供试土样的主要理化性质列于表 1。

1.2 试剂与仪器

试剂: 酒石酸、柠檬酸、草酸均为分析纯; 盐酸、硝酸、氢氟酸、冰乙酸、过氧化氢、盐酸羟胺、醋酸铵均为优级纯; 其他试剂均为分析纯; 实验用水为去离子水。

仪器: 电子天平(FA2204N); 空气浴恒温振荡器(BS-S); 超声清洗器(SB25-12DTD); pH 计(PHS-3C); 原子吸收分光光度计(AA7000); 微波消解系统(ETHOS A); 离心机(L550)。

表 1 供试土样的基本理化性质  
Table 1 The physicochemical property of heavy metals in contaminated soil

| 有机质<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | pH   | 阳离子交换量<br>(cmol·kg <sup>-1</sup> ) | 砂砾<br>(%) | 粉粒<br>(%) | 粘粒<br>(%) | 总 Pb<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 总 Cd<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 矿物组成 % |     |      |    |     |    |
|------------------------------|------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|--------|-----|------|----|-----|----|
|                              |      |                                    |           |           |           |                                |                                | 石英     | 斜长石 | 微斜长石 | 云母 | 绿泥石 | 闪石 |
| 19.5                         | 6.98 | 16.9                               | 11.89     | 87.29     | 0.82      | 227.12                         | 30.62                          | 42     | 33  | 15   | 4  | 3   | 3  |

1.3 实验方法

重金属形态分析: 采用欧共体标准物质局(European Community Bureau of Reference)提出的 BCR 连续提取法(曹会聪等, 2006; Pueyo et al, 2008; Ozge et al, 2009; Keivan et al, 2011; Hülya et al, 2013), 对土壤样品中重金属 4 种形态进行提取分析, 提取步骤如表 2。

淋洗实验: 选择酒石酸、柠檬酸、草酸为土壤中重金属淋洗修复的有机螯合剂, 取 1 g 土样于

一系列 50 mL 离心管中, 配制浓度为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的有机螯合剂溶液(淋洗液), 液固比分别为 2.5、5、10、20、30, 将上述离心管置于 BS-S 空气浴恒温振荡器内, 控制温度为 25℃, 以 150 r·min<sup>-1</sup> 的速度分别震荡 1440 min。取出离心管置于湘仪 L550 离心机内, 在 4000 r·min<sup>-1</sup> 下离心 15 min, 上清液过 0.45  $\mu$ m 混纤滤膜后, 对溶液中 Pb、Cd 的浓度进行定量分析, 各实验均重复 3 次, 结果取 3 次的平均值。pH、温度、浓度对淋洗效果的

影响实验步骤同上。重金属淋洗率的计算如下式：

$$\eta=\frac{c\times v}{m}\times 100\tag{1}$$

式中  $\eta$  为重金属淋洗率 (%)； $c$  为淋洗液中 Pb、Cd 的质量浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )； $v$  为淋洗液的体积 (mL)； $m$  为 1 g 土样中重金属的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 液固比对 Pb 和 Cd 淋洗率的影响

室温条件下，有机酸浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，液固比为 2.5、5、10、20、30 进行实验，对所得数据进行拟合 (图 1)。由图知，随着液固比的增大，Pb、Cd 的淋洗率也随着提高，液固比由 2.5 增到 20，Pb 和 Cd 的淋洗率增加显著，由 20 增

加到 30，Pb 和 Cd 的淋洗率增加缓慢。液固比为 20 时，酒石酸、柠檬酸和草酸对 Pb 和 Cd 的淋洗量分别为  $104.84\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $104.84\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $73.75\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $16.98\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $16.40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $12.48\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，淋洗率分别为 46.16%、46.16%、32.47%、55.45%、53.56% 和 40.76%。液固比为 30 时，酒石酸、柠檬酸和草酸对 Pb 和 Cd 的淋洗量分别为  $108.71\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $106.91\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $77.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $17.30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $17.19\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $13.41\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，淋洗率分别为 47.86%、47.07%、34.12%、56.50%、56.14% 和 43.79%。可见，液固比由 20 增加到 30，Pb 和 Cd 淋洗率的变化不大，因此有机酸浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，液固比为 20 时，为适宜的淋洗条件。

表 2 BCR 连续提取法步骤  
Table 2 BCR sequential extraction procedure

| 提取步骤 | 所用试剂及提取过程                                                                                                                                                                                                                        | 重金属形态 |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1    | 0.5 g 烘干的土壤样品，加入冰乙酸 ( $0.11\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 20 mL，室温振荡 16 h，离心后分析上层清液。                                                                                                                                           | 弱酸提取态 |
| 2    | 向第 1 步剩余物中加入盐酸羟胺 (用 $\text{HNO}_3$ 调节 $\text{pH}=2$ ， $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 20 mL，室温振荡 16 h，离心后分析上层清液。                                                                                                            | 可还原态  |
| 3    | 向第 2 步剩余物中加入 5 mL 过氧化氢，恒温水浴 ( $85\pm 2$ ) $^{\circ}\text{C}$ 消化，直至体积减少到少于 3 mL，再加入 5 mL 过氧化氢后，重复以上操作直至体积减少到大约 1 mL。冷却后加入乙酸铵 (用 $\text{HNO}_3$ 调节 $\text{pH}=2$ ， $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 25 mL，室温振荡 16 h，离心后分析上层清液。 | 可氧化态  |
| 4    | 第 3 步剩余物采用全量分析法，微波消解后用原子吸收分光光度计检测重金属含量。                                                                                                                                                                                          | 残渣态   |

在液固比为 2.5 的条件下，Pb 和 Cd 淋洗率较低，这是由于低液固比时，有机酸淋洗剂的总量不够，不足以将 Pb 和 Cd 淋洗出来，随着液固比的增加，Pb 和 Cd 淋洗量也随着增加，而当液固比为 30 时，有机酸对 Pb 和 Cd 的淋洗率提高程度不大，这是由于土壤溶液中存在着大量被淋洗出来的 Pb 和 Cd，土壤溶液中过高的 Pb 和 Cd 将阻止金属进一步从土壤中被淋洗出来。

2.2 浓度对 Pb 和 Cd 淋洗率的影响

室温  $25^{\circ}\text{C}$ ，称取 1 g 土壤样品于一系列离心管内，向其中加入 20 mL 浓度分别为  $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的淋洗液 (酒石酸、柠檬酸和草酸)。Pb 和 Cd 淋洗率的变化如图 2 所示，由图可知，随着淋洗液浓度的增大，Pb 和 Cd 的淋洗率随着增大，浓度

由  $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  到  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内，淋洗率增加快速， $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  到  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓度范围内，淋洗率增加缓慢。

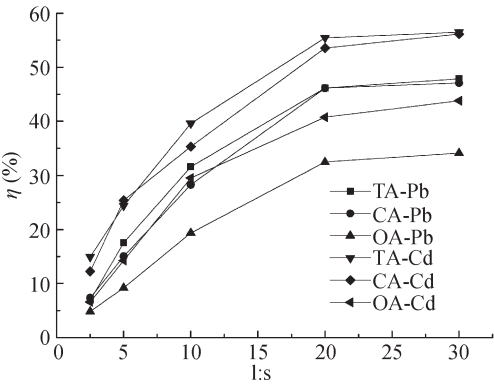


图 1 液固比对淋洗过程中铅、镉淋洗率的影响  
Fig.1 Leaching efficiency of Pb and Cd with different liquid to solid ratio

在  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  这个浓度范围内, 酒石酸对 Pb 的淋洗量由  $40.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  增加到  $128.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占总淋洗量的 93.42%, 柠檬酸对 Pb 的淋洗量由  $36.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  增加到  $120.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占总淋洗量的 92.97%, 草酸对 Pb 的淋洗量由  $12.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  增加到  $108.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占总淋洗量的 98.64%; 酒石酸对 Cd 的淋洗量由  $9.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  增加到  $21.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占总淋洗量的 86.66%, 柠檬酸对 Cd 的淋洗量由  $8.65 \text{ mg}$  增加到  $19.59 \text{ mg}$ , 占总淋洗量的 88.96%, 草酸对 Cd 的淋洗量由  $7.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  增加到  $16.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占总淋洗量的 83.13%。而在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度范围内, 三种有机酸对 Pb 和 Cd 的淋洗量增加程度均很小。

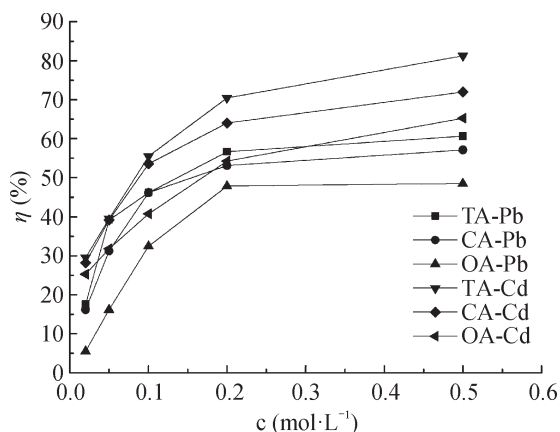


图2 浓度对淋洗过程中铅、镉淋洗率的影响

Fig.2 Leaching efficiency of Pb and Cd with different eluent concentration

酒石酸、柠檬酸和草酸对 Pb 的总淋洗量分别为  $137.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $129.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $110.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占土样中总 Pb 的 60.60%、57.08% 和 48.47%。三种酸对 Cd 的总淋洗量分别为  $24.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $22.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $19.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占土样中总 Cd 的 81.26%、71.93% 和 65.24%。

有机酸作为有机物质加入土壤后, 一方面, 其本身的功能性基团与重金属离子发生络合作用形成配合物, 从而减少重金属离子在土壤表面的吸附; 另一方面, 有机酸的加入, 降低土壤的 pH 值, 增加金属离子的活性, 增大溶液中金属离子浓度。有机酸的加入还可使氧化物 (Fe、Al) 固定的金属释放出来, 以及活化腐殖质结合的微量元素来提高它们在土壤溶液中的可溶性 (易龙生等, 2013)。有机酸的加入量相同, 浓度不同,

所以起络合作用的功能性基团的数量不同, 对土壤 pH 值的影响也不同, 有机酸浓度越大, 对土壤中重金属离子的络合能力越强, 土壤 pH 值越低, 重金属活性增加明显, 溶液中重金属浓度就越大 (杨海琳和廖柏寒, 2010)。

### 2.3 pH 对 Pb 和 Cd 淋洗率的影响

在温度为  $25^\circ\text{C}$ , 淋洗剂浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 的条件下, 酒石酸、柠檬酸和草酸淋洗受试土样, Pb、Cd 淋洗率的变化如图 3, 由图可知, 随着 pH 值递增, Pb、Cd 的淋洗率均呈下降趋势。

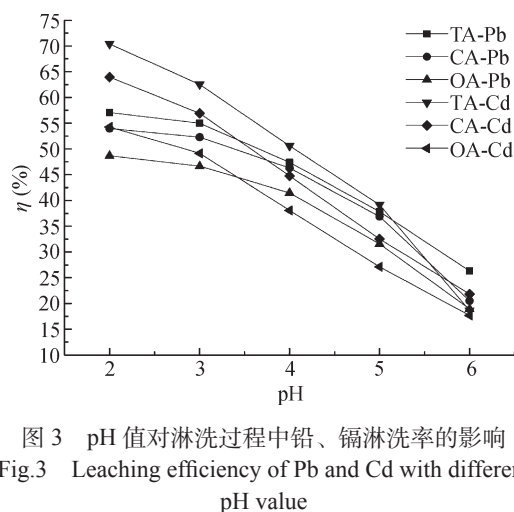


图3 pH 值对淋洗过程中铅、镉淋洗率的影响  
Fig.3 Leaching efficiency of Pb and Cd with different pH value

酒石酸、柠檬酸和草酸对 Pb 的淋洗率随着 pH 值的升高而降低, pH 值由 2 增加到 3 时, 三种有机酸对 Pb 的淋洗率降低了 2.05%、1.68% 和 2.02%, pH 值由 3 增加到 4 时, 三种有机酸对 Pb 的淋洗率相应减少了 7.62%、5.99% 和 5.19%, pH 值由 4 增加到 6 时, 三种有机酸对 Pb 的淋洗率相应减少了 21.05%、25.76% 和 22.55%。在不同 pH 值下, 三种酸对 Cd 的影响与对 Pb 的影响一致。pH 值由 2 增加到 3 时, 三种有机酸对 Cd 的淋洗率相应减少了 7.87%、7.06% 和 5.09%, pH 值由 3 增加到 4 时, 三种有机酸对 Cd 的解吸量相应减少了 11.93%、12.18% 和 11.08%, pH 值由 4 增加到 6 时, 三种有机酸对 Cd 的淋洗率相应减少了 31.99%、22.93% 和 20.41%。可见, 随着 pH 值递增, Pb 和 Cd 淋洗率的减少越来越快。pH 值由 2 到 3, 有机酸对重金属的淋洗量较高, 且重金属淋洗率变化较小, 无明显下降, 考虑酸性对土壤理化性质的影响, pH 值等于 3 作为最佳淋洗条件。



有机酸对重金属的去除与有机酸的酸性和功能性基团的络合能力有关(易龙生等, 2013)。一方面, 向土壤中加入有机酸会降低土壤的 pH 值, 使土壤中铁铝氧化物固定的重金属释放, 以及活化腐殖质结合的重金属元素, 提高重金属化合物的可溶性; 另一方面, 有机酸所带的  $-OH$  和  $-COOH$  可以与 Pb 离子和 Cd 离子发生络合反应, 形成可溶性复合物。加入的有机酸浓度和体积均一定, 起络合作用的功能性基团数量相等, 因此影响有机酸对重金属去除效果的主要因素是有机酸的酸性, 即质子运动。随着 pH 值的升高, 有机酸中所含质子数越来越少, 活化重金属的能力也越来越低, 因此随着 pH 值的升高, 重金属的淋洗率相应降低。

## 2.4 温度对 Pb 和 Cd 淋洗率的影响

在有机酸浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值为 3.0, 温度分别为  $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$  和  $45^\circ\text{C}$  的条件下, 酒石酸、柠檬酸和草酸淋洗受试土样, Pb、Cd 淋洗率的变化如图 4, 由图可知, 温度升高, Pb、Cd 的淋洗率增加。

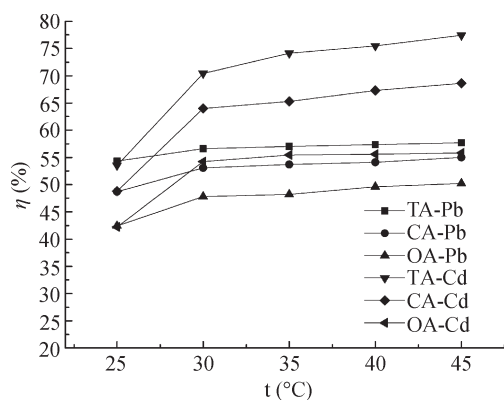


图4 温度对淋洗过程中铅、镉淋洗率的影响  
Fig.4 Leaching efficiency of Pb and Cd with different temperature

温度由  $25^\circ\text{C}$  升到  $30^\circ\text{C}$ , 酒石酸、柠檬酸和草酸对 Pb 的淋洗率分别由 54.36%、48.72% 和 42.41% 增长到 56.61%、53.07% 和 47.81%, 提高了 2.25%、4.34% 和 5.41%。温度由  $30^\circ\text{C}$  升到  $45^\circ\text{C}$ , 酒石酸、柠檬酸和草酸对 Pb 的淋洗率分别提高了 1.07%、1.96% 和 2.42%。温度由  $25^\circ\text{C}$  升到  $30^\circ\text{C}$ , 酒石酸、柠檬酸和草酸对 Cd 的淋洗率分别由 53.53%、48.80% 和 42.20% 增长到 70.41%、

63.99% 和 54.25%, 提高了 16.89%、15.18% 和 12.06%。温度由  $30^\circ\text{C}$  升到  $45^\circ\text{C}$ , 酒石酸、柠檬酸和草酸对 Cd 的淋洗率分别提高了 7.03%、4.64% 和 1.56%。

随着温度的升高, Pb 和 Cd 的淋洗率均有所升高, 土壤中的 Pb 和 Cd 无论是与有机酸络合形成的络合物还是被质子活化后的可溶态重金属化合物, 都是通过扩散从固相转移到液相中去(杨海琳等, 2010)。温度升高导致重金属离子的扩散速率相应提高, 因此淋洗率也提高了。然而, Pb 和 Cd 淋洗率提高的程度并不大, 这是由于土壤对 Pb 和 Cd 的束缚力相对较弱, 在温度较低时, Pb 和 Cd 绝大部分已从固相转移到液相中去了。由  $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$  和  $45^\circ\text{C}$  下的 Pb 和 Cd 淋洗率的增长趋势可以看出,  $30^\circ\text{C}$  下的淋洗率明显优于  $25^\circ\text{C}$ , 而  $30^\circ\text{C}$  到  $45^\circ\text{C}$  下的淋洗率与  $30^\circ\text{C}$  非常接近, 综合经济能耗, 选取  $30^\circ\text{C}$  为宜。

## 2.5 有机酸淋洗前后 Pb 和 Cd 形态变化

采用 BCR 连续提取法对有机酸淋洗前后土样中 Pb 和 Cd 存在形态进行分析, 所得数据见图 5。

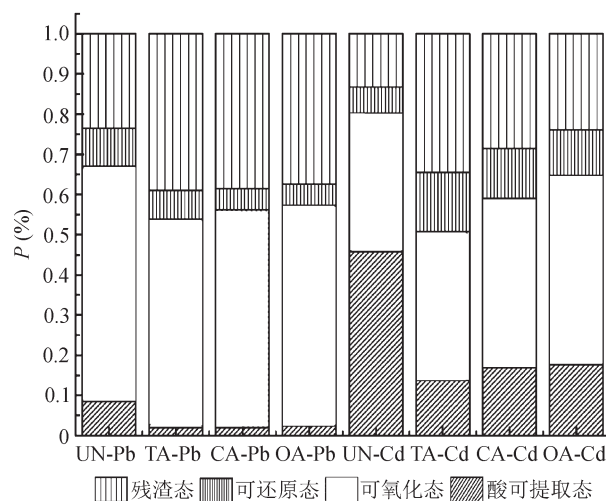


图5 有机酸淋洗前后土壤中铅、镉各形态分布  
Fig.5 Species distribution of Pb and Cd before/after leaching by organic chelators

未经淋洗的土壤中, 酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态 Pb 分别为  $19.79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $135.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $21.86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $54.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 分别占总量的 8.57%、58.47%、9.47% 和 23.49%。经酒石酸、柠檬酸和草酸淋洗后 Pb 的四种存在形态(酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态)

的含量均降低了,但四种存在形态所占比例发生了变化,酸可提取态、可还原态和可氧化态所占比例均有所下降,残渣态所占比例增加。其中,三种酸对酸可提取态Pb的淋洗效果最好,淋洗率均能达到86.10%以上;对可还原态和可氧化态的淋洗效果较好,淋洗率能达到50%~75%;对残渣态淋洗效果最差,淋洗率不超过30%。

未经淋洗的土壤中酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态Cd分别为 $13.49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $10.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $3.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,分别占总量的45.74%、34.53%、6.53%和13.20%。与Pb相同,经酒石酸、柠檬酸和草酸淋洗后Cd的四种存在形态均有不同程度的降低,各个形态所占比例也发生了变化,酸可提取态所占比例大幅下降,不同的是,淋洗后,可还原态Cd所占比例基本不变或涨幅很小,而可氧化态和残渣态所占比例均大幅提高。三种有机酸对酸可提取态Cd的淋洗效果最好,可达81.76%以上;对可还原态Cd的淋洗效果次之;对可氧化态Cd和残渣态Cd的淋洗效果不是很理想。

弱酸可提取态是生物有效性最高的形态,可还原态和可氧化态是植物较难利用的形态,在一定环境条件下会转变成植物可吸收的形态,残渣态是植物几乎不能利用的形态,对植物而言几乎是无效的。有机酸淋洗受试土样,Pb和Cd去除率酸可提取态>可还原态>可氧化态>残渣态,且经有机酸淋洗后,酸可提取态所占比例均大幅下降,可还原态和可氧化态所占也有不同程度下降。因此,有机酸可以有效地去除土壤中生物有效性及具有潜在生物有效性的重金属,从而减少重金属通过生物链迁移,降低重金属的迁移性。

### 3 结论

(1) 实验结果表明:液固比为20,淋洗液浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,温度为 $30^\circ\text{C}$ ,pH为3的实验条件下,酒石酸、柠檬酸和草酸对Pb和Cd的淋洗效果最好。

(2) 实验结果表明:温度升高、pH降低都有利于提高重金属淋洗率。

(3) 酒石酸、柠檬酸和草酸对Pb和Cd的酸可提取态有很好的去除效果,对可还原态和可氧化态有一定程度的去除效果,并且淋洗后,酸可提取态所占比例大幅下降,大大降低了Pb和Cd

的生物有效性。

### 参考文献

- 曹会聪,王金达,张学林. 2006. BCR法在污染农田黑土重金属形态分布研究中的应用[J]. *水土保持学报*, 20(6): 163-174. [Cao H C, Wang J D, Zhang X L. 2006. Application of sequential extraction of BCR to forms distribution of heavy metals in polluted black soil [J]. *Journal of soil and water conservation*, 20(6): 163-174.]
- 徐仁扣,肖双成,季国亮. 2005. 低分子量有机酸影响可变电荷土壤吸附铜的机制[J]. *中国环境科学*, 25(3): 334-338. [Xu R K, Xiao S C, Ji G L. 2005. Mechanisms of low molecular weight organic acids affecting Cu adsorption by variable charge soils [J]. *China Environmental Science*, 25(3): 334-338.]
- 杨海琳,廖柏寒. 2010. 低分子有机酸去除土壤中重金属条件的研究[J]. *农业环境科学学报*, 29(12): 2330-2337. [Yang H L, Liao B H. 2010. Extraction condition for heavy metals from contaminated soil by using low molecular organic acids [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 29(12): 2330-2337.]
- 依艳丽,谷微微,张大庚,等. 2008. 葫芦岛市土壤磁化率与重金属元素分布规律及其相关性研究[J]. *土壤*, 40(5): 806-811. [Yi Y L, Gu W W, Zhang D G, et al. 2008. Distribution of soil magnetic susceptibility and heavy metal elements and their correlativity in Huludao City [J]. *Soils*, 40(5): 806-811.]
- 易龙生,王文燕,陶冶,等. 2013. 有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 32(4): 701-707. [Yi L S, Wang W Y, Tao Y, et al. 2013. Removing heavy metals in contaminated soils by the organic acids [J]. *Journal of agro Environment Science*, 32(4): 701-707.]
- 中华人民共和国环境保护部. 2002-11-25. 2000年中国环境状况公报[EB/OL]. [http://jcs.mep.gov.cn/hjzl/zkgb/2000/200211/t20021125\\_83822.htm](http://jcs.mep.gov.cn/hjzl/zkgb/2000/200211/t20021125_83822.htm). [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. 2002-11-25. Bulletin on Chinese domestic environmental conditions of 2000 year [EB/OL]. [http://jcs.mep.gov.cn/hjzl/zkgb/2000/200211/t20021125\\_83822.htm](http://jcs.mep.gov.cn/hjzl/zkgb/2000/200211/t20021125_83822.htm).]
- Hülya I, Hüseyin A, Can S K. 2013. Determination of heavy metal contamination in roadside surface soil by sequential extraction [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 22(5): 1381-1385.

- Jia W, Samuel P S, Mike J M, et al. 2009. Biodegradation of rhamnolipid, EDTA and citric acid in cadmium and zinc contaminated soils [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 41: 2214–2221.
- Keivan N, Nor K, Mhd R A, et al. 2011. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1): 402–410.
- Kos B, Lestan D. 2004. Chelator induced phyto-extraction and in situ soil washing of Cu [J]. *Environmental Pollution*, 132(2): 333–339.
- Lim T T, Tay J H, Wang J Y. 2004. Chelating agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 130(1): 59–66.
- Luo C L, Shen Z G, Li X D. 2005. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS [J]. *Chemosphere*, 59(1): 1–11.
- Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, et al. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales [J]. *Science of the Total Environment*, 311(1–3): 205–219.
- Ozge H, Halil H B, Nilufer N K. 2009. Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 703–710.
- Pociecha M, Lestan D. 2010. Electrochemical EDTA recycling with sacrificial Al anode for remediation of Pb contaminated soil [J]. *Environmental Pollution*, 158(8): 2710–2715.
- Pueyo M, Mateu J, Rigol A, et al. 2008. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 152(2): 330–341.
- Strobel B W. 2001. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review [J]. *Geoderma*, 99(1): 169–198.
- Tandy S, Bossart K, Mueller R, et al. 2004. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents [J]. *Environmental Science and Technology*, 38(3): 937–944.
- US Environmental Protection Agency. 1996. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices [EB/OL]. <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>.
- Yao Z T, Li J H, Xie H H, et al. 2012. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 16: 722–729.
- Ygor J A, Clistenes W A, Caroline M B. 2014. Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(1): 47–53.