

有机酸和 FeCl_3 复合浸提修复 Cd、Pb 污染农田土壤的研究

李玉姣¹, 温雅¹, 郭倩楠¹, 祝媛¹, 董长勋^{1*}, 胡鹏杰²

(1.南京农业大学理学院, 南京 210095; 2.中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 采用振荡浸提方法, 研究了有机酸(柠檬酸、酒石酸)与 FeCl_3 复合浸提对 Cd、Pb 污染农田土壤重金属的去除效果和影响因素, 测定了浸提前后土壤中重金属形态和浸提液中常量元素含量。结果表明, 柠檬酸($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 FeCl_3 ($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)复合浸提, 对土壤中 Cd、Pb 的去除效率分别达到了 40.7%和 20.9%, 酒石酸($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 FeCl_3 ($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)复合浸提, 对 Cd、Pb 的去除效率分别达到了 42.6%和 16.5%, 均高于相同浓度有机酸、 FeCl_3 单独浸提的去除效率。有机酸- FeCl_3 对重金属的去除率随 pH 值升高而减少。液固质量比为 5:1、浸提时间为 24 h、浸提 3 次比较适宜; 有机酸- FeCl_3 对 Cd 的去除主要是交换态(77.3%~79.8%)和铁锰氧化态(86.7%~87.0%), 有机结合态几乎没有变化; 对 Pb 的去除主要是铁锰氧化态(70.0%~70.8%)和有机结合态(58.8%~66.0%), 交换态显著增加至 24.2%~24.5%, Cd、Pb 碳酸盐结合态几乎消失, 残渣态无变化。污染土壤中的 Pb 经过多次浸提, 去除率可显著提高, 连续 3 次浸提达到 47.0%~48.2%。

关键词: 有机酸; FeCl_3 ; 重金属; 污染土壤; 复合浸提

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)12-2335-08 doi:10.11654/jaes.2014.12.009

Remediation of Cadmium and Lead Contaminated Farmland Soil by Washing with Combined Organic Acids and FeCl_3

LI Yu-jiao¹, WEN Ya¹, GUO Qian-nan¹, ZHU Yuan¹, DONG Chang-xun^{1*}, HU Peng-jie²

(1. College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Soil washing is one option to remediate heavy metal contaminated soils. The present study examined the removal efficiency of cadmium (Cd) and lead (Pb) from a farmland soil by batch extraction with mixture of organic acid (citric acid or tartaric acid) and FeCl_3 . Metal fractions before and after soil washing were also determined. The Cd and Pb removal efficiency from the soil was up to 40.7% and 20.9% for mixture of citric acid ($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) and FeCl_3 ($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), and up to 42.6% and 16.5% for mixture of tartaric acid ($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) and FeCl_3 ($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), respectively. The metal removal efficiency was higher for mixed reagents than single reagent. Increasing pH of washing solution decreased the removal efficiency of heavy metals. The optimum washing conditions were liquid to solid ratio of 5:1, washing time of 24 h and washing cycles of 3. Metal fractionation showed that the removed Cd by organic acids combined with FeCl_3 was mainly from exchangeable (77.3%~79.8% decline) and Fe-Mn oxides forms (86.7%~87.0% reduction), while the organic matter bound metals were almost unchanged. The removed Pb came from Fe-Mn oxides (70.0%~70.8% decrease) and organic matter form (58.8%~66.0% drop). After soil washing, however, the exchangeable Pb significantly increased to 24.2%~24.5%, but Cd and Pb in carbonates almost disappeared with residual metal form unchanged. The removal efficiency of Pb in soil could be significantly increased by repeated washing, and up to 47.0%~48.2% of Pb could be extracted after 3 washing cycles.

Keywords: organic acid; FeCl_3 ; heavy metal; contaminated soil; soil washing

收稿日期: 2014-09-28

基金项目: 江苏省科技支撑项目 (BE20130711); 国家大学生创业训练项目 (201410307090)

作者简介: 李玉姣 (1990—), 硕士研究生, 主要从事土壤污染控制与修复研究。E-mail: 2012111009@njau.edu.cn

* 通信作者: 董长勋 E-mail: dongcx@njau.edu.cn

土壤重金属污染成为全球关注的问题,工业排放、污水灌溉、生活垃圾堆放^[1-2]等,都可能引起重金属污染。重金属具有毒性大、难降解、流动性强等特点^[3],易迁移到水体和植物体,进入食物链,危害人体健康^[4]。目前,重金属污染土壤修复技术主要分为物理修复、化学修复和生物修复以及联合修复等^[5]。作为快速有效的化学修复方法之一的土壤淋洗技术,是利用水、化学溶剂以及能促进土壤中污染物溶解、迁移的液体或者其他流体来冲洗污染土壤,使污染物从土壤中洗脱下来^[6]。目前,常见的淋洗剂包括水、无机酸、表面活性剂、螯合剂以及无机盐等已经在很多研究中使用^[7-9]。研究表明,无机酸如盐酸、螯合剂如 EDTA 等能够有效地去除土壤中的重金属,但因其自身的化学稳定性、难生物降解性及缺乏离子选择性造成土壤养分流失和二次污染^[6]。而有机酸如柠檬酸、酒石酸等,由于其可生物降解,对土壤性质几乎没有影响^[10],已经被广泛地用于土壤淋洗研究^[6,11]。另外,氯化物如 FeCl_3 溶液也可以有效地提取土壤中的重金属^[12]。近年来很多学者已开始研究利用几种淋洗剂联合作用,促进土壤中重金属的释放,提高重金属的去除率^[13-14]。目前对于淋洗的研究多集中于重金属去除效果,淋洗后土壤重金属存在形态和矿物的溶解、常量元素流失等情况的研究较少。因此本文尝试研究了有机酸和 FeCl_3 复合浸提法修复重金属(Cd/Pb)污染农田土壤,探讨液固比、浸提时间、浸提次数、pH 等因素对去除效果的影响,研究了浸提前后土壤中重金属形态变化和浸提液中常量元素 Ca、Fe、Al 和 Mn 等含量,为探讨复合浸提机理、重金属污染土壤修复和风险评估提供参考。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

土壤样品采自湖南老王寨村(28°32'33.68"N, 109°20'48.75"E)重金属污染农田表层土(0~20 cm)。土壤样品在室温下自然风干后,过 2 mm 筛用于浸提试验;另取部分土样磨细过 0.25 mm 筛,供土壤基本理化性质分析,测定方法参照《土壤农业化学分析方法》^[15]。土壤 pH(KCl)值为 5.63,由 41.3%的粘粒(<0.002 mm)、36.8%的粉粒(0.02~0.002 mm)和 22.1%的砂粒(2~0.02 mm)组成,阳离子交换量为 9.78 cmol·kg⁻¹,Cd、Pb 含量分别为 11.0 mg·kg⁻¹ 和 394 mg·kg⁻¹。

1.2 试验设计

1.2.1 浸提试验

FeCl_3 (0~50 mmol·L⁻¹)分别与柠檬酸(0~150 mmol·L⁻¹)或酒石酸(0~150 mmol·L⁻¹)按不同浓度梯度混合作为复合浸提液。取上述过 2 mm 筛土样 2 g (以干土计),放入 50 mL 塑料离心管中,按 5:1 液固比(浸提液体积:土样质量)加入 10 mL 浸提液,置于恒温摇床中,25 °C 振荡 24 h 后,以 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,用原子吸收分光光度计(Hitachi Z-2000)测定 Cd、Pb 浓度。

1.2.2 浸提条件比较

(1)液固比

同 1.2.1 节试验方法,称取若干份 2 g 土样于离心管中,分别加入 4、10、15、20、40 mL 的复合浸提液,即 20 mmol·L⁻¹ FeCl_3 分别与 100 mmol·L⁻¹ 柠檬酸或酒石酸混合,测定浸提液中 Cd、Pb 浓度。

(2)浸提时间

同 1.2.1 节试验方法,称取若干份 2 g 土样于离心管中,加入 10 mL 复合浸提液,分别在 0.5、1、2、3、4、6、9、12、18、24、36 h 取样,测定浸提液中 Cd、Pb 浓度。

(3)浸提次数

同 1.2.1 节试验方法,称取若干份 2 g 土样于离心管中,加入 10 mL 复合浸提液,25 °C 振荡 24 h 后,4000 r·min⁻¹ 离心 10 min,倾除上清液,同样的方法继续浸提两次,测定浸提液中 Cd、Pb 浓度。

(4)浸提液 pH

同 1.2.1 节试验方法,称取若干份 2 g 土样于离心管中,复合浸提液用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 和 NaOH 调节 pH 值至 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0,测定浸提液中 Cd、Pb 浓度。

1.2.3 重金属形态和浸提液常量元素测定

采用单一浸提液, FeCl_3 (10 mmol·L⁻¹)、柠檬酸或酒石酸(300 mmol·L⁻¹),和复合浸提液,振荡浸提 24 h 后的土壤样品,用去离子水浸提 3 次,风干,连同浸提前的土壤样品,采用 Tessier 法^[16]测定 Cd、Pb 形态,用等离子发射光谱(Agilent, 710)测定上述浸提试验上清液中常量元素 Al、Ca、Fe、Mg、Mn 的含量。土壤分级提取以(GBW 08303)标准物进行质量控制,回收率控制在 92.3%~105.1%。

以上试验浸提液以去离子水作对照,每个处理设置 3 个重复。

1.3 数据处理与做图

试验数据用 Microsoft Office Excel 2007 进行分析

处理,图表用 Origin Pro 8.5.1 进行绘制。

2 结果与讨论

2.1 复合浸提对土壤中 Cd、Pb 去除效果的比较

柠檬酸($0\sim 150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 FeCl_3 ($0\sim 50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)单独浸提以及二者复合浸提对土壤中 Cd、Pb 的去除效果如图 1(a,b)。当柠檬酸中加入 FeCl_3 后,Cd、Pb 的去除效率明显高于柠檬酸单独浸提。 $300\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸单独浸提,Cd、Pb 的浸提率分别为 43.0%和 20.9%,加入 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 后,对 Cd、Pb 的浸提率分别提高至 55.5%和 30.6%。对于 Pb 的浸提,当 FeCl_3 浓度增加到 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Pb 去除效率显著提高。

酒石酸和 FeCl_3 复合浸提对土壤中 Cd、Pb 的去除效果见图 2。当酒石酸中加入 FeCl_3 后,复合浸提去除 Cd、Pb 的效率明显高于酒石酸、 FeCl_3 单独浸提。在

酒石酸单独浸提条件下,酒石酸 $300\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Cd、Pb 的浸提率分别为 38.8%和 26.6%。加入 FeCl_3 后,对 Cd、Pb 浸提率显著提高,分别达到 46.8%和 43.0%。图 2(b)中,酒石酸加入 FeCl_3 复合浸提对 Pb 去除率的提高更为明显。

根据重金属去除效率和经济成本,有机酸和 FeCl_3 浓度分别设置 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 比较适宜,土壤中 Cd、Pb 的去除效率分别达到了 40.7%和 20.9%,比 FeCl_3 单独浸提增加了 64.1%和 2.61 倍,比柠檬酸单独浸提增加了 14.5%和 79.8%;酒石酸和 FeCl_3 对 Cd、Pb 的去除效率分别达到了 42.6%和 16.5%,比 FeCl_3 单独浸提增加了 68.2%和 3.69 倍,比柠檬酸单独浸提增加了 28.9%和 48.1%。

从图 1 和图 2 还可以看出,复合浸提对 Cd 的去除效率高于对 Pb 的去除效率,这可能与土壤中 Pb 含量远远高于 Cd 含量有关,同时也有研究表明土壤中

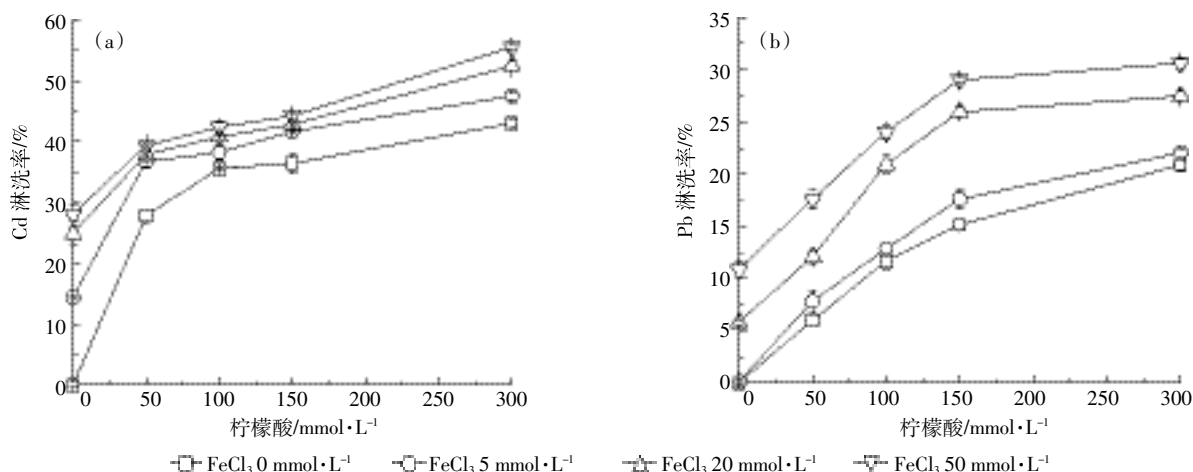


图 1 柠檬酸- FeCl_3 复合浸提剂浓度对 Cd、Pb 浸提率的影响

Figure 1 Removal efficiency of Cd and Pb from soil by different concentrations of citric acid- FeCl_3 extractants

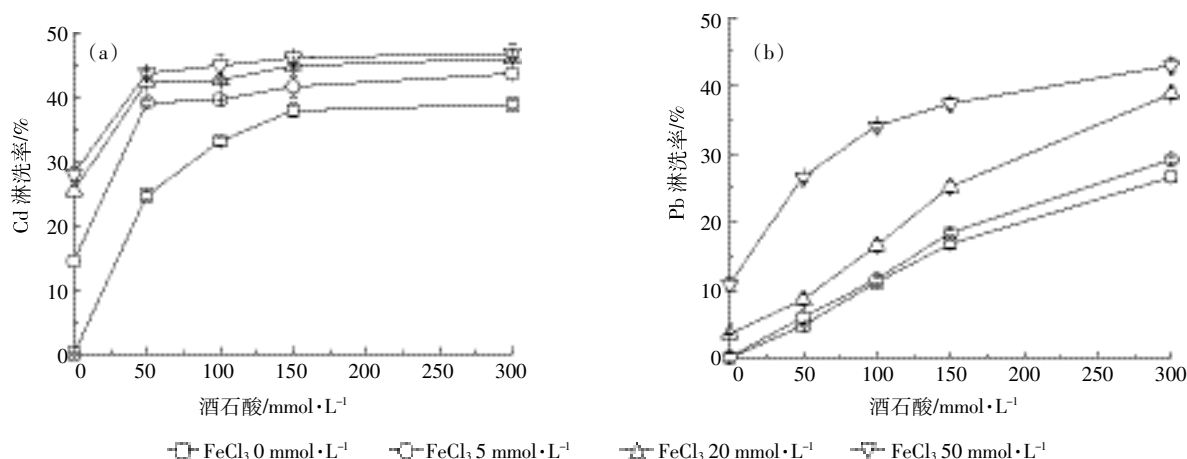


图 2 酒石酸- FeCl_3 复合浸提剂浓度对 Cd、Pb 浸提率的影响

Figure 2 Removal efficiency of Cd and Pb from soil by different concentrations of tartaric acid- FeCl_3 extractants

的 Pb 与 Cd 相比移动性差,更难提取^[17]。有机酸与 FeCl₃ 复合浸提对重金属的去除效率明显高于单一浸提液,说明有机酸和 FeCl₃ 对土壤中重金属的去除有协同作用,并且柠檬酸和 FeCl₃ 复合浸提效果优于酒石酸和 FeCl₃ 复合浸提效果。复合浸提液提供了大量的 Cl⁻ 和柠檬酸根离子,这些离子都可以与重金属形成络合物。Moutsatsou 等^[18]研究表明,与硫酸和硝酸相比,盐酸能够更有效地从土壤中提取重金属(如,铜、铅和锌)。重金属与有机酸根离子复合物的形成^[19]和较低的 pH 值有利于重金属从土壤颗粒中释放。

2.2 浸提影响因素研究

2.2.1 液固比

柠檬酸或酒石酸与 FeCl₃ 两种复合浸提液,水土质量比从 2:1 增加至 5:1,对土壤中 Cd、Pb 的浸提率均显著增加,如图 3。当水土比从 5:1 增加至 20:1 时,两种复合浸提液的浸提率均增加缓慢。随着浸提液体积的增大,土壤与浸提液的混合更加充分,更有利于浸提液对土壤中重金属的萃取,从而提高了复合浸提效率。从图 3 中的结果看,采用 20:1 的水土比,对于两种浸提液均可获得最大的重金属去除效率,但考虑到实际操作容量以及运行成本,水土比选为 5:1 比较合适。

2.2.2 浸提时间

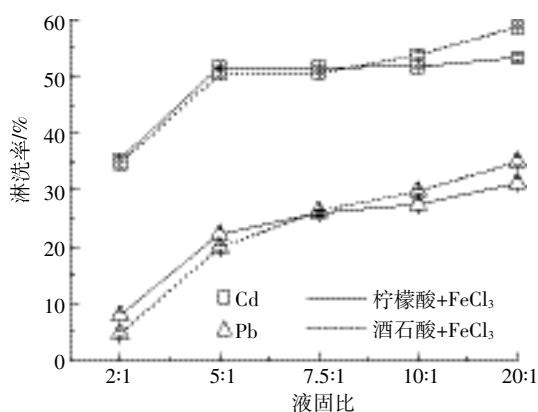


图 3 水土比对浸提效率的影响

Figure 3 Effects of liquid-solid ratios on metal removal efficiency

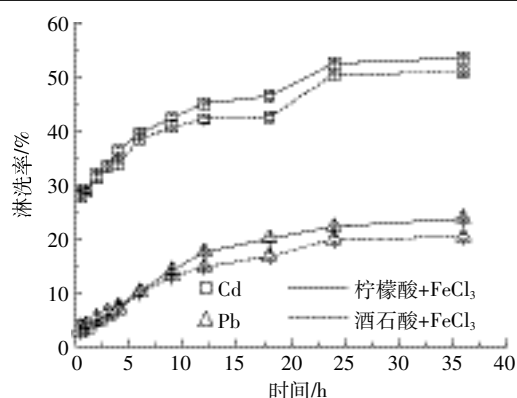


图 4 浸提时间对浸提效率的影响

Figure 4 Effects of washing time on metal removal efficiency

从图 4 可以看出,随着浸提时间的延长,两种复合浸提液对 Cd、Pb 的浸提效率有相似的变化趋势。当浸提时间在 0~12 h 范围内,随时间延长重金属的浸提率显著增加;当浸提时间从 12 h 延长到 24 h,重金属的浸提率随时间延长增加缓慢;当浸提时间从 24 h 延长到 36 h 时,重金属的浸提率逐渐平稳。有研究表明,浸提时间并不是影响金属提取率的主要因素,只要采用一个合适的浸提时间,则能获得较好的金属提取率^[20]。本试验浸提时间选择 24 h 比较合适。

2.2.3 浸提次数

由表 1 可知,柠檬酸和酒石酸分别与 FeCl₃ 复合浸提时,第一次浸提对 Cd 的浸提率达到 40.7%~42.6%,二次和三次对 Cd 的浸提率显著减少,只有 8%和 2%左右,三次浸提率累加达到 50%以上;而第一次对 Pb 的浸提率只有 20%左右,二次和三次对 Pb 浸提率达到 15%和 10%以上,明显高于 Cd 的浸提率,连续三次 Pb 浸提率累加达到 47.0%~48.2%左右,所以对于 Pb 污染土壤连续浸提 3 次是非常必要的。

2.2.4 pH 值的影响

浸提液的 pH 值是另一个影响去除率的重要因素,pH 值影响浸提液中重金属的存在形态、浸提液的溶解能力以及对土壤重金属吸持和结合能力,一般而

表 1 浸提次数对浸提效率的影响

Table 1 Effects of washing cycles on metal removal efficiency

浸提次数	Cd 浸提率/%		Pb 浸提率/%	
	柠檬酸-FeCl ₃	酒石酸-FeCl ₃	柠檬酸-FeCl ₃	酒石酸-FeCl ₃
1	40.7±0.93	42.6±0.36	20.9±0.93	16.47±0.84
2	7.93±0.47	8.20±0.16	15.7±0.39	17.0±0.17
3	1.90±0.080	2.36±0.24	10.4±0.16	14.7±0.53
3 次累计	50.5±1.2	53.2±0.67	47.0±0.85	48.2±0.96

言,浸提液的 pH 值越低,浸出能力越强。有机酸与 FeCl₃ 复合对 Cd、Pb 的浸提率随着 pH 值升高显著下降,在 pH 2~5 范围 Cd、Pb 浸提率如图 5。发现两种浸提液对 Cd 的去除能力远大于 Pb, pH 值降低,这种差异更为显著。柠檬酸-FeCl₃ 复合浸提率随 pH 值增加逐渐减小, pH 2 条件下对 Cd、Pb 浸提率分别是 36.9% 和 15.4%, pH 5 条件下浸提率最小, 分别是 26.3% 和 8.0%。酒石酸-FeCl₃ 复合浸提液对 Cd、Pb 的浸提率随 pH 值的变化趋势相同, pH 2 条件下对 Cd、Pb 浸提率分别是 35.5% 和 8.1%, pH 5 条件下分别是 6.2% 和 1.8%。与氧化物/氢氧化物相结合的重金属,降低溶液 pH 值后,可通过质子促进氧化物的溶解而释放。此外,比 H⁺ 竞争性更弱的离子,可通过与重金属离子交换从而使重金属离子浸出^[21]。另外 H⁺ 浓度增加后,土壤颗粒表面质子化从而带正电,这也可以降低

对阳离子的吸附力从而使阳离子重金属得到解吸^[22], 土壤 pH 值在很大程度上影响着重金属的形态分布^[23], 尤其是碳酸盐结合态重金属很容易受土壤 pH 值变化的影响^[24]。

2.3 浸提前后重金属形态变化

Tessier 等将土壤中的重金属分为五种形态,即交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,不同形态的重金属具有不同的迁移能力和生物可利用性^[16,24]。采用五步提取法测定了单一浸提液、复合浸提液浸提前后土壤中重金属的形态变化,结果如图 6(a,b)所示。土壤浸提前, Cd 主要以交换态 (26.8%) 和铁锰氧化物结合态 (47.3%) 为主, 其次是有机结合态 (15.8%)、碳酸盐结合态 (4.92%) 和残渣态 (4.03%)。Pb 主要以铁锰氧化物结合态 (67.5%) 和有机结合态 (22.4%) 为主, 其次是残渣态 (7.72%)、碳酸盐结合态 (1.33%) 和交换态 (0.281%)。

从图 6(a) 可以看到, FeCl₃ 浸提后, 交换态 Cd 含量由 26.8% 减少到 6.56%, 降低了 75.5%, 而铁锰氧化物结合态 Cd 含量由 47.3% 减少到 41.7%, 降低了 11.8%, 碳酸盐结合态由 4.92% 减少到 0.84%, 降低了 82.8%。而柠檬酸和酒石酸浸提后, 土壤中交换态、铁锰氧化物结合态 Cd 含量都大量减少。其中交换态 Cd 分别减少到 9.95% 和 9.86%, 降低了 62.7% 和 63.2%, 铁锰氧化物结合态 Cd 分别减少到 6.16% 和 6.29%, 降低了 87.0% 和 86.7%。柠檬酸和酒石酸分别与 FeCl₃ 复合浸提后, 土壤中交换态、铁锰氧化物结合态 Cd 含量也大幅减少。其中交换态 Cd 分别减少到 5.55% 和 5.93%, 降低了 79.3% 和 77.8%, 铁锰氧化物结合态

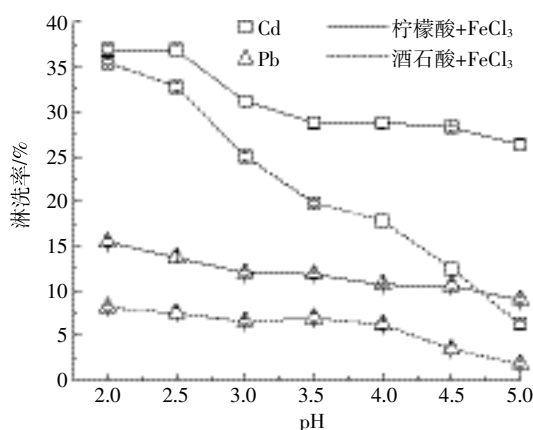


图 5 浸提剂 pH 对浸提效率的影响

Figure 5 Effects of elution pH on metal removal efficiency

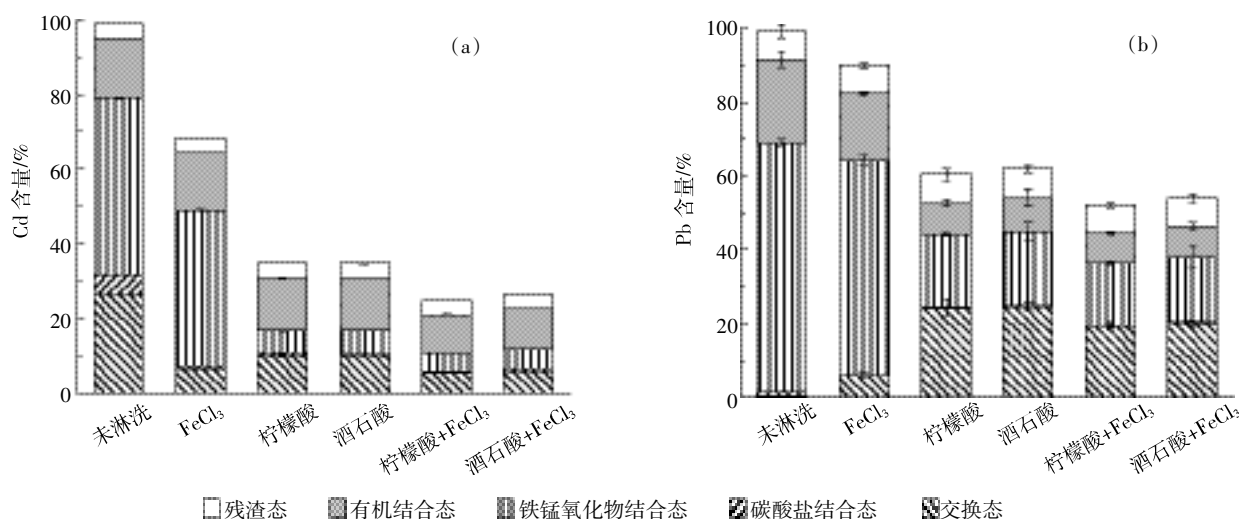


图 6 浸提前后土壤中重金属形态分布

Figure 6 Fractionations of Cd and Pb in soil before and after washing

Cd 分别减少到 4.91% 和 5.35%，降低了 89.6% 和 88.7%。有机结合态和残渣态含量几乎没变。有机酸或 FeCl_3 单独浸提或复合浸提，土壤中 Cd 交换态和铁锰氧化物结合态含量变化显著，且复合浸提液对这两种形态的去除率均高于单一浸提液。

FeCl_3 中 Cl^- 与土壤中交换态的 Cd^{2+} 生成各级可溶络合物，如 $[\text{CdCl}]^+$ 、 $[\text{CdCl}_2]$ 、 $[\text{CdCl}_3]^-$ 、 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 等^[12]， Cd^{2+} 容易被去除，使交换态的 Cd 大幅减少。在酸性条件下，铁铝氧化物颗粒表面带正电荷^[25]，利于有机酸阴离子的吸附，并与土壤表面晶格中的金属离子形成络合物，从而使与之结合的重金属得到释放^[26-27]。有机酸和 FeCl_3 复合使用，其中有机酸溶解、络合作用和较低 pH 值的酸解作用使铁锰氧化物结合态 Cd 转变为活化态 Cd^{2+} 而容易被去除^[14]，加之 Cl^- 的络合作用，这两种物质的协同作用，使土壤中 Cd 的交换态、铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态大幅减少或消失。

从图 6(b)中可以看到， FeCl_3 浸提后，土壤中 Pb 形态变化与 Cd 不同，土壤中交换态 Pb 含量没有下降反而大幅增加，从 0.28% 增加至 5.8%，增加了 19.5 倍；而铁锰氧化物结合态 Pb 含量由 67.5% 减少到 58.4%，降低了 13.5%。而柠檬酸和酒石酸浸提后，土壤中交换态 Pb 含量增加更显著，分别增加至 24.2% 和 24.5%，增加了 85.1 倍和 86.1 倍。铁锰氧化物结合态 Pb 含量显著减少，分别减少到 19.8% 和 20.3%，降低了 70.8% 和 70.0%。有机结合态 Pb 含量也有一定程度的降低，分别减少到 8.58% 和 9.20%，降低了 66.0% 和 58.8%。土壤浸提后，土壤中交换态 Pb 含量显著增加，这可能是因为浸提液处理后使得其他形态向交换态转化。有研究表明，有机酸可以通过溶解土壤中的铁-锰-铝矿物来释放与其结合的重金属铁锰氧化物、硫化物和有机结合态重金属，通过有机酸的溶解和络合作用以及改变环境氧化还原电位，转化为交换态重金属^[28]。土壤中输入的 H^+ 能改变土壤中重金属的形态^[29]。柠檬酸或与 FeCl_3 联合作用降低了土壤的 pH 值，很大程度上改变了 Pb 在土壤中的形态分

布，所以 FeCl_3 或有机酸浸提后，铁锰氧化物结合态和有机结合态 Pb 向交换态大量转化，一次浸提势必增加环境风险，所以对 Pb 污染土壤多次浸提是非常必要的，2.2.3 的试验结果证明了这一点（如表 1）。

2.4 浸提液金属离子分析

对浸提液目标重金属离子的测定，只能获得重金属的去除率，不能了解浸提时金属化合物的解离及溶解行为，因此测定了浸提液中常量元素的含量（表 2），并结合 2.3 重金属形态分级试验结果，进一步研究浸提过程中土壤组分如 CaCO_3 、Al-Fe-Mn 氧化物和有机络合态金属的溶解情况。表 2 可以看出， FeCl_3 浸提后，有少量的 Al、Mg、Mn 以及大量的 Ca 和 Fe 从土壤中浸出，这表明 FeCl_3 对土壤中铁锰氧化物、碳酸盐态重金属都有一定的浸出，这与 FeCl_3 浸提后重金属形态变化的结果相符（图 5），铁锰结合态显著减少，碳酸盐结合态金属近乎消失。和有机酸相比， FeCl_3 浸提后上清液中 Ca 浓度相对较大，因为实验用 FeCl_3 溶液 pH 值较低（2.32），碳酸盐结合态金属对 pH 值最为敏感，当 pH 值下降时重新释放出来而进入环境中。

从表 2 还可以看出，柠檬酸、酒石酸浸提后，大量的 Al、Ca、Fe、Mn 以及少量的 Mg 从土壤中浸出，这表明有机酸对土壤中铁锰氧化物、碳酸盐态重金属都有大量的浸出，这也与浸提前后有机结合态重金属形态变化结果相符，铁锰结合态和碳酸盐结合态金属显著减少。和 FeCl_3 相比，有机酸浸提后上清液中 Al、Mg、Mn 浓度相对较大，因为除了对铁锰氧化物、碳酸盐态重金属酸解作用，还有对有机络合态金属的破坏-络合作用。有机酸和 FeCl_3 复合浸提液，由于其本身含有 FeCl_3 ，复合浸提液中的 Fe 浓度非常高（表 2）。其他 Al、Ca、Mn 和 Mg 四种元素被大量浸出，表明复合浸提液的联合作用对土壤中铁锰氧化物、碳酸盐态和有机络合态重金属能大量的浸出，这也与复合浸提前后重金属形态变化结果相符。

柠檬酸和酒石酸都是羧酸，可以攻击土壤中

表 2 浸提液中常量元素浓度
Table 2 Concentrations of major elements in eluate

浸提剂	Al/mg·L ⁻¹	Ca/mg·L ⁻¹	Fe/mg·L ⁻¹	Mg/mg·L ⁻¹	Mn/mg·L ⁻¹
FeCl_3	7.82±0.51	274.91±0.13	346.56±2.2	2.41±1.8	32.98±0.75
柠檬酸	309.31±1.2	254.97±0.54	221.64±1.4	6.38±0.13	406.81±3.1
酒石酸	315.26±0.57	218.89±1.5	213.20±1.7	10.74±1.7	445.04±1.7
柠檬酸+ FeCl_3	308.37±0.04	231.67±0.78	541.60±0.42	11.06±0.90	427.00±2.2
酒石酸+ FeCl_3	287.15±1.1	273.78±1.0	490.14±1.1	11.69±0.11	401.02±1.5

Fe-Al-Mn 氧化物^[30],在内层与铁形成环状配合物,使得电子密度偏向中央的Fe离子,削弱了Al、Fe与晶格之间的连接^[31]。配位体对Al-Fe-Mn氧化物的溶解速率与配位体的羧基基团数目相关,羧基基团数目越大溶解速率越快^[32]。复合浸提液中的氯离子和柠檬酸根都可以与重金属形成络合物,络合物的形成可以增强土壤中重金属的去除和转移。复合浸提液中,有机酸还可以提供大量的H⁺,酸性条件有利于氯离子的释放以及重金属与氯离子形成络合物^[33]。浸提液中有有机酸、FeCl₃浸出的重金属形态不同,因此,有机酸和FeCl₃协同作用对重金属具有较高的去除效率。

3 结论

(1)有机酸和FeCl₃对土壤重金属的去除有协同作用,复合浸提对土壤中重金属Cd、Pb的去除率高于其单独浸提。柠檬酸-FeCl₃对土壤中Cd、Pb的去除率比FeCl₃分别增加了64.1%和2.61倍,比柠檬酸分别增加了14.5%和79.80%;酒石酸-FeCl₃对Cd、Pb的去除率比FeCl₃分别增加了68.2%和3.69倍,比酒石酸分别增加了28.9%和48.1%。

(2)复合浸提液对土壤重金属的去除率随浸提液的浓度、液固比增加和浸提时间延长而增大,综合经济成本和浸提效率,复合浸提液最适条件为柠檬酸(100 mmol·L⁻¹)-FeCl₃(20 mmol·L⁻¹)或酒石酸(100 mmol·L⁻¹)-FeCl₃(20 mmol·L⁻¹),液固质量比5:1、浸提时间24 h、浸提3次。pH值下降对土壤中Cd、Pb去除效率显著增加。

(3)有机酸和FeCl₃对土壤中金属氧化物、碳酸盐有机络合物有破坏作用和络合作用,大量Ca、Mg、Fe、Mn和Al离子溶出,浸提后土壤中重金属形态发生不同的变化,Cd、Pb铁锰氧化物结合态和有机结合态显著减少,碳酸盐结合态几乎消失,残渣态基本不变;但Cd的交换态显著减少,Pb的交换态显著增加,所以Pb污染土壤必须多次浸提才可以降低重金属的移动能力和生物有效性,降低土壤重金属的生态风险。

参考文献:

- [1] 赵树兰,多立安.淋洗法去除城市生活垃圾堆肥中重金属[J].环境工程学报,2011,5(3):675-679.
ZHAO Shu-lan, DUO Li-an. Removal of heavy metals from municipal solid waste compost by washing[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(3):675-679.
- [2] 解文艳,樊贵盛,周怀平,等.太原市污灌区土壤重金属污染现状评价[J].农业环境科学学报,2011,30(8):1553-1560.
XIE Wen-yan, FAN Gui-sheng, ZHOU Huai-ping, et al. Access of heavy metals pollution of the sewage irrigation region in Taiyuan, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(8):1553-1560.
- [3] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils--to mobilize or to immobilize?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266:141-166.
- [4] 韩承华,江解增.重金属污染对蔬菜生产的危害以及缓解重金属污染措施的研究进展[J].中国蔬菜,2014(4):7-13.
HAN Cheng-hua, JIANG Jie-zeng. Research progress on effects of heavy metal on vegetable production and measures for releasing heavy metal stress[J]. *China Vegetables*, 2014(4):7-13.
- [5] 张海燕,刘阳,李娟,等.重金属污染土壤修复技术综述[J].四川环境,2010,29(6):138-141.
ZHANG Hai-yan, LIU Yang, LI Juan, et al. Study of remediation of heavy metal-contaminated soil[J]. *Sichuan Environment*, 2010,29(6):138-141.
- [6] 李玉双,胡晓钧,孙铁珩,等.污染土壤淋洗修复技术研究进展[J].生态学报,2011,30(3):596-602.
LI Yu-shuang, HU Xiao-jun, SUN Tie-heng, et al. Soil washing/flushing of contaminated soil: A review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(3):596-602.
- [7] 甘文君,何跃,张孝飞,等.电镀厂污染土壤重金属形态及淋洗去除效果[J].生态与农村环境学报,2012,28(1):82-87.
GAN Wen-jun, HE Yue, ZHANG Xiao-fei, et al. Speciation analysis of heavy metals in soils polluted by electroplating and effect of washing to the removal of the pollutants[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(1):82-87.
- [8] 刘霞,王建涛,张萌,等.螯合剂和生物表面活性剂对Cu、Pb污染壤土的淋洗修复[J].环境科学,2013,34(4):1590-1597.
LIU Xia, WANG Jian-tao, ZHANG Meng, et al. Remediation of Cu-Pb-contaminated loess soil by leaching with chelating agent and biosurfactant[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4):1590-1597.
- [9] Nagai T, Horio T, Yokoyama A, et al. Ecological risk assessment of on-site soil washing with iron(III) chloride in cadmium-contaminated paddy field[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 80:84-90.
- [10] 刘永红,马舒威,岳霞丽,等.土壤环境中的小分子有机酸及其环境效应[J].华中农业大学学报,2014,33(2):133-138.
LIU Yong-hong, MA Shu-wei, YUE Xia-li, et al. Low molecular weight organic acids in soils and its environmental effects[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2014, 33(2):133-138.
- [11] 易龙生,王文燕,陶冶,等.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,2013,32(4):701-707.
YI Long-sheng, WANG Wen-yan, TAO Ye, et al. Removing heavy metals in contaminated soils by the organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(4):701-707.
- [12] Makino T, Takano H, Kamiya T, et al. Restoration of cadmium contaminated paddy soils by washing with ferric chloride[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(6):1035-1043.
- [13] 平安,魏忠义,李培军,等.有机酸与表面活性剂联合作用对土

- 壤重金属的浸提效果研究[J]. 生态环境学报, 2011, 20(6-7):1152-1157.
- PING An, WEI Zhong-yi, LI Pei-jun, et al. Study on the extractive effect of soil heavy metals with organic acids and surfactants[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011(6-7):1152-1157.
- [14] 许中坚, 许丹丹, 郭素华, 等. 柠檬酸与皂素对重金属污染土壤的联合淋洗作用[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8):1519-1525.
- XU Zhong-jian, XU Dan-dan, GUO Su-hua, et al. Combined leaching of heavy metals in soil by citric acid and saponin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8):1519-1525.
- [15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京:中国农业出版社, 1999.
- LU Ru-kun. Agricultural soil chemical analysis[M]. Beijing:China Agriculture Press, 1999.
- [16] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [17] Begum Z A, Rahman I M M, Tate Y, et al. Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10):1161-1170.
- [18] Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D, et al. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining metallurgical activities[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(10):1632-1640.
- [19] 王淑君, 胡红青, 李 珍, 等. 有机酸对污染土壤中铜和镉的浸提效果[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4):1627-1632.
- WANG Shu-jun, HU Hong-qing, LI Zhen, et al. Cu and Cd extraction from contaminated soils by organic ligands[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4):1627-1632.
- [20] Maiz I, Esnaola M V, Millian E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure[J]. *Science Total Environment*, 1997, 20(6):107-115.
- [21] 邹泽李. 工业废弃地重金属污染土壤化学淋洗修复研究及工程示范[D]. 广州:中山大学, 2009.
- ZOU Ze-li. The Study of soil washing in abandoned industrial heavy metal contaminated area and demonstration engineering[D]. Guangzhou: Sun Yat-Sen University, 2009.
- [22] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 206(2-3):107-115.
- [23] 王 洋, 刘景双, 郑 娜. 土壤 pH 值对冻融黑土重金属锌赋存形态的影响[J]. 干旱区资源与环境, 2010, 24(1):163-167.
- WANG Yang, LIU Jing-shuang, ZHENG Na. Effects of pH on the fraction transformations of Zn in black soil at the condition of freeze/thaw cycles[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2010, 24(1):163-167.
- [24] Anju M, Banerjee D K. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(11):1393-1402.
- [25] 徐仁扣, 李九玉, 姜 军. 可变电荷土壤中特殊化学现象及其微观机制的研究进展[J]. 土壤学报, 2014, 51(2):207-214.
- XU Ren-kou, LI Jiu-yu, JIANG Jun. Progresses in research on special chemical phenomena and their mechanisms in variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(2):207-214.
- [26] Jones D L, Kochian L V. Aluminium-organic acid interactions in acid soils. II. Influence of solid phase sorption on organic acid-Al complexation and Al rhizotoxicity[J]. *Plant Soil*, 1996, 182(2):221-228.
- [27] Pérez-Esteban J, Escolástico C, Moliner A, et al. Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 276-283.
- [28] Yoo J C, Lee C D, Yang J S, et al. Extraction characteristics of heavy metals from marine sediments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228:688-699.
- [29] 曾 敏, 廖柏寒, 曾清如, 等. 3 种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(4):701-707.
- ZENG Min, LIAO Bo-han, ZENG Qing-ru, et al. Effects of three extractants on the removal and availabilities of heavy metals in the contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(4): 701-707.
- [30] Qiu R L, Zou Z L, Zhang W H, et al. Removal of trace and major metals by soil washing with Na₂EDTA and oxalate[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(1):45-53.
- [31] Elliott H A, Shastri N L. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 110(3-4): 335-346.
- [32] Blesa M A, Morando P J, Regazzoni A E. Chemical dissolution of metal oxides[M]. Boca Raton, FL: CRC, 1994:281.
- [33] Kim K J, Kim D H, Yoo J C, et al. Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(2):164-169.