

土壤重金属的醋酸淋洗效果及其对地下水的影响评估

胡匡正, 陈灿明, 卫泽斌, 吴启堂

引用本文:

胡匡正, 陈灿明, 卫泽斌, 吴启堂. 土壤重金属的醋酸淋洗效果及其对地下水的影响评估[J]. *农业环境科学学报*, 2024, 43(4): 810-822.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0279>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磷酸氨基酸盐对Cd污染土壤的淋洗效果

季蒙蒙, 王星星, 马欢欢, 张长波, 阮文权, 任洪艳, 邓芸

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 329-337 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0833>

混合淋洗剂对污染土壤中重金属的去除及植物生长的影响

郭晓方, 韩玮, 赵国慧, 张桂香, 何秋生

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1486-1493 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0116>

4种植物水浸提液对铅镉污染土壤的淋洗效果

徐小逊, 腾艺, 杨燕, 王贵胤, 张世熔

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1954-1962 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0424>

低分子量有机酸及其共聚物去除土壤重金属研究

夏振华, 张世熔, 曹雅茹, 钟钦梅, 刘西萌

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1660-1666 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0083>

EDTA、皂素及其混剂淋洗去除猪粪中Cu、Zn的研究

李振东, 刘东方, 黄文力, 魏孝承, 孙瑜

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 220-228 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0309>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

胡匡正, 陈灿明, 卫泽斌, 等. 土壤重金属的醋酸淋洗效果及其对地下水的影响评估[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(4): 810-822.

HU K Z, CHEN C M, WEI Z B, et al. Efficacy of acetic acid leaching in removing heavy metals from soil and assessment of its effects on groundwater[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2024, 43(4): 810-822.



开放科学 OSID

土壤重金属的醋酸淋洗效果及其对地下水的影响评估

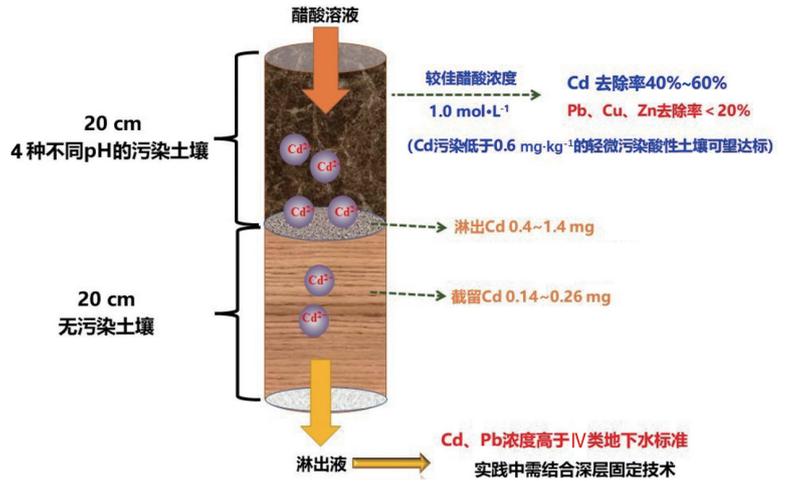
胡匡正, 陈灿明, 卫泽斌, 吴启堂*

(华南农业大学资源环境学院, 广东省农业农村污染治理与环境安全重点实验室, 广州 510642)

摘要:为探究醋酸作为土壤化学淋洗剂去除重金属的效果和对环境的影响,采用土柱模拟耕层原位淋洗的方法,探究了0.8、1.0、1.5 mol·L⁻¹ 3种浓度的醋酸对4种类型土壤中重金属的去除效果、迁移特性、形态变化,以及对土壤主要理化性质的影响。结果表明:醋酸淋洗对酸性和弱酸性污染土壤的重金属淋洗效果比较好,其中醋酸浓度在1.0 mol·L⁻¹以上时Cd的去除效果达到40%~60%,但对Pb、Cu、Zn的去除效果较差,各种醋酸浓度下去除率均低于20%。醋酸淋洗主要去除表层土壤中可交换态和可还原态的Cd,被淋洗的Cd在20~40 cm底土层部分截留。以1.0 mol·L⁻¹的醋酸淋洗土壤不会对土壤主要养分元素含量造成显著影响($P < 0.05$),但是淋出液Cd、Pb的浓度高于IV类地下水标准。因此,1.0 mol·L⁻¹为醋酸淋洗去除土壤Cd的较佳浓度,Cd含量低于0.6 mg·kg⁻¹的轻微污染酸性土壤可望达标,但是淋出液中Cd、Pb存在污染地下水的风险,实践中应当与深层固定等配套技术联用。

关键词:重金属;化学淋洗;醋酸;化学形态;地下水

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)04-0810-13 doi:10.11654/jaes.2023-0279



Efficacy of acetic acid leaching in removing heavy metals from soil and assessment of its effects on groundwater

HU Kuangzheng, CHEN Canming, WEI Zebin, WU Qitang*

(College of Natural Resources and Environment, Guangdong Provincial Key Laboratory of Agricultural & Rural Pollution Abatement and Environmental Safety, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: In order to elucidate the efficiency of acetic acid leaching in the removal of heavy metals from soil and its environmental impacts, we conducted a soil column leaching experiment that simulates *in-situ* flushing. We assessed the efficacy of three acetic acid concentrations (0.8, 1.0 mol·L⁻¹, and 1.5 mol·L⁻¹), and used four contaminated soils to assess the removal rate, downward migration characteristics, and changes in heavy metal speciation. The effects of acetic acid leaching on the main nutrient elements in soil were also investigated. The results showed that acetic acid leaching had a high removal efficiency for heavy metals in the acidic and slightly acid soils, particularly in the case of Cd, for which the removal rate reached 40%–60% at acetic acid concentrations of 1.0 mol·L⁻¹ and higher. Comparatively, the

收稿日期:2023-04-11 录用日期:2023-06-15

作者简介:胡匡正(1998—),男,广东珠海人,硕士研究生,从事农田重金属污染研究。E-mail:775428718@qq.com

*通信作者:吴启堂 E-mail:wuqitang@scau.edu.cn

基金项目:国家重点专项课题(2022YFC3701304);广东省特支计划本土创新团队项目(2019BT02L218)

Project supported: National Key Research and Developmental Program of China(2022YFC3701304); Local Innovation and Entrepreneurship Team Project of Guangdong Special Support Program, China(2019BT02L218)

removal of Pb, Cu, and Zn was relatively poor, at less than 20%. Acetic acid leaching mainly removed the exchangeable and reducible Cd from top-soil, which was partially retained in the 20–40 cm sub-soil layer. Leaching with acetic acid at $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ had no significant effect on contents of the main nutrients in the top-soil ($P < 0.05$), although the concentrations of Cd and Pb in the leachate were higher than the grade IV groundwater standard limit. These results indicate that $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ is the optimal acetic acid concentration for the leaching of soil Cd and could be used to effectively clean up slightly contaminated soils with Cd concentrations lower than $0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. However, attention should be paid to the risk of groundwater pollution with Cd and Pb. In practice, of acetic acid leaching of contaminated soils should be combined with countermeasures such as sub-soil fixation.

Keywords: heavy metal; chemical leaching; acetic acid; chemical speciation; groundwater

化学淋洗技术通过溶解、螯合、迁移重金属,达到修复重金属污染土壤的目的,是一种快速、高效且效果显著的污染土壤修复方式^[1]。在实际应用中,化学淋洗主要可以分为异位化学淋洗和原位化学淋洗两种方式。原位化学淋洗操作较简单,较适合农田使用,但是淋洗液具有二次污染的风险,同时修复效率与异位化学淋洗相比偏低^[2]。另外,淋洗效果显著的无机淋洗剂 HCl、FeCl₃等在修复过程中会过度改变土壤环境,人工合成螯合剂乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)等又需要较高的成本。所以寻找一种对环境友好、修复效果好、成本较低的淋洗剂是目前研究的主要方向。有的研究人员选择将不同的淋洗剂结合使用,以改善淋洗剂的使用缺点,例如苏耀明等^[3]对复合铅、锌污染土壤使用 EDTA 与茶皂素结合的淋洗剂进行淋洗,发现复合淋洗剂能提高对 Pb 的修复效果,同时减少了危害环境的风险。有的研究人员则是利用天然原料来修复土壤重金属,例如周建利等^[4]以天然植物汁液作为淋洗剂来修复重金属,结果表明 1:1 酸藤果汁和湿松液对酸性土壤的活化作用高于 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA。

低分子量有机酸对土壤的危害小且易降解,是一种具有潜力且适合广泛应用的淋洗剂^[5]。李丹丹等^[6]将柠檬酸应用到铬渣污染土壤土柱淋洗实验当中,在浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,淋洗量达到水土比为 2.88 时,对土壤总 Cr 的去除率为 29.3%,且土壤中主要污染物 Cr(VI) 的去除率达到 50.8%。梁金利等^[7]在利用有机酸作为淋洗剂的实验中发现,草酸在浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、水土比为 1:1、淋洗时间为 5 h、淋洗次数为 4 次时,淋洗效果最佳,对 Cu、Zn、Ni、Cr 的去除率分别达到 99.6%、66.98%、88.7%、18.23%。Xiao 等^[8]比较了低分子量有机酸(LMMAOs)和 EDTA、次氨基三乙酸(NTA)、HCl 对土壤重金属的淋洗效果,在对 Zn 的去除率上,LMMAOs 的效果更好,同时盆栽实验结果表明 LMMAOs,特别是柠檬酸对植物的生长干扰较小,更适合用作土壤淋洗剂。Ke 等^[9]也利用柠檬酸进行

间歇式淋洗和土柱淋洗实验,结果表明在浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 5 的情况下柠檬酸能达到最好的淋洗效果,对 Cd 和 Zn 的去除率分别在 80% 和 30% 以上。但是,柠檬酸的价格相对较贵^[5]。于兵等^[10]在比较柠檬酸和乙酸(醋酸)不同浓度的淋洗效果时发现 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸对 Zn 有最好的去除效果。因此,针对我国农业土壤的主要污染元素 Cd,价格相对便宜的醋酸的淋洗效果值得更多关注。

相对于 EDTA 等有机螯合剂,小分子有机酸淋洗对地下水的污染风险一般较低^[11],但是相关的研究报告相对较少。为此,本研究评估了醋酸作为淋洗剂应用到土壤重金属原位化学淋洗的修复效果以及对地下水的影响。具体采用土柱淋洗试验,并模拟土壤剖面层次,探究醋酸淋洗下土壤底层对重金属的滞留作用,筛选出适合的醋酸浓度和土壤类型,为醋酸淋洗去除土壤中重金属提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验共使用 5 种不同的土壤,土柱上层 4 种土壤均为重金属高于国家土壤质量标准(GB 15618—2018)污染筛选值的污染农田土壤,包括:采自广东韶关翁源的两种酸性土(A 和 B);采自广东汕头的弱酸性土;采自广东韶关乐昌的碱性土。土柱底层土为无污染赤红壤,采自广州华南农业大学树木园。土壤基本理化性质见表 1。

醋酸由 99% 的冰醋酸配制而成,冰醋酸购于富宇精细化工有限公司,分别配制出浓度为 0.8 、 1.0 、 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液。

1.2 淋洗试验方法

试验在华南农业大学试验农场塑料大棚内通风条件下开展,使用土柱淋洗的方式进行。供试土壤风干后,混合均匀并过 5 mm 筛网。试验使用 PVC 土柱(直径 10 cm、高度 60 cm),土柱底部使用尼龙网包裹,在土柱下方放置大漏斗和量杯以收集淋出液。土

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of tested soils

土壤 Soil	pH	Cd/ (mg·kg ⁻¹)	Pb/ (mg·kg ⁻¹)	Cu/ (mg·kg ⁻¹)	Zn/ (mg·kg ⁻¹)	总钾 TK/ (g·kg ⁻¹)	总氮 TN/ (g·kg ⁻¹)	总磷 TP/ (g·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)
酸性土 A Acid soil A	4.50±0.01	0.51±0.01	490.2±0.47	488.64±1.80	343.58±2.60	8.64±0.26	1.36±0.07	0.88±0	20.40±0.30
酸性土 B Acid soil-B	5.36±0.05	0.61±0.01	89.48±2.16	22.75±0.98	99.02±1.68	11.15±0.25	1.92±0.29	0.75±0.02	36.13±0.30
弱酸性土 Slightly acid soil	6.27±0.06	1.26±0.04	83.05±3.55	107.90±2.57	92.52±4.21	18.38±0.61	1.88±0.06	0.74±0.01	35.07±0.20
碱性土 Alkaline soil	7.67±0.12	1.45±0.04	772.48±15.27	41.78±0.46	907.97±8.35	15.65±0.47	1.77±0.07	0.71±0.01	34.05±0.20
无污染底土 Not-contaminated sub-soil	4.35±0.01	ND	28.35±0.07	13.31±1.41	31.15±1.94	1.84±0.09	0.33±0.07	0.26±0.01	5.55±0.69
污染筛选值 Pollution screening value (GB 15618—2018)	<5.5 >7.5	0.3 0.8	80 240	50 100	200 300	—	—	—	—

注:ND为未检出;其他数值为平均值±标准差。下同。

Note:ND, Non-detectable; the other values are represented with mean ± standard deviation (n=3). The same below.

柱分3部分进行填充:最底部填入5 cm高度的石英砂,接着填入20 cm高的无污染红壤作为土柱下层,再分别填入20 cm高的4种供试污染土壤;土层之间使用尼龙网分隔开。每层土壤分多次填充、压实,以符合设定的1.3 kg·L⁻¹的土壤容重。

每种土壤试验设4个处理浓度,分别为:0(对照CK)、0.8、1.0、1.5 mol·L⁻¹醋酸溶液。土柱使用自来水浸泡过夜饱和后开始淋洗。淋洗分3次进行,第一次淋洗使用不同浓度的醋酸溶液,第二、三次淋洗使用自来水,以便尽量淋洗出活化的重金属。每次的淋洗剂总使用量为2 L,分4次加入,每次加入500 mL,待前一次加入的溶液基本渗漏完再加入后一次的溶液。土柱底部放置量杯接取淋出液,每次淋洗记录其淋出液体积,并取100 mL进行相关指标的测定。当一次淋洗完成12 h后再进行下一次淋洗。

淋洗结束后将土柱拆开,使土柱上下层土壤分离,放置使其自然风干。风干后测定其pH、总氮、总磷、总钾、有机质、Cd、Pb、Cu、Zn的含量。

1.3 样品测定

土壤样品的理化性质测定参照《土壤农化分析》^[12]进行。土壤中金属元素全量使用HF-HCl-HNO₃法消解的微波消解法消解、原子吸收分光光度计[Hitachi Z-2100(火焰),Z-2700(石墨炉)]测定(GB 15618—1995),并利用中国标准物质GSS-5来鉴定操作的准确性。对淋洗后的土柱上层土壤样品进行重金属元素的形态分析,采用改进的BCR法进行分级提取^[13],使用火焰原子吸收分光光度法测定Cu、Zn,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Agilent-7700x)测定Cd、Pb,该方法测定的Cd、Pb、Cu和Zn与总量对比的回收率分别为92%~105%、80%~92%、87%~103%

和86%~100%。

1.4 数据的处理与分析

采用Excel 2019和SPSS进行数据分析,统计检验采用单因素方差分析(ANOVA)。

2 结果与分析

2.1 醋酸淋洗对土壤重金属的影响

2.1.1 土壤Cd含量

不同浓度醋酸处理对土柱上下层土壤Cd含量的影响如表2所示。与对照相比,土柱上层的4种污染土壤在经过醋酸淋洗之后Cd含量都显著降低。酸性土A和碱性土的Cd含量在3种浓度醋酸处理之间无显著性差异;而酸性土B和弱酸性土随着醋酸浓度的升高,不同处理之间产生了显著差异,1.5 mol·L⁻¹醋酸淋洗土壤的Cd含量显著低于0.8 mol·L⁻¹醋酸淋洗。结果表明,土壤Cd含量0.51 mg·kg⁻¹的酸性土A在1.5 mol·L⁻¹醋酸淋洗后Cd含量低于土壤标准筛选值(0.3 mg·kg⁻¹),酸性土B在1.5 mol·L⁻¹醋酸淋洗后Cd含量也接近该筛选值。另外,4种土壤在1.0 mol·L⁻¹醋酸淋洗与1.5 mol·L⁻¹醋酸处理之间均无显著性差异。

土柱下层土壤在经过醋酸淋洗之后Cd含量都显著增加,但是3种浓度醋酸处理之间无显著性差异(除弱酸性土)。弱酸性和碱性污染土壤土柱的下层土壤Cd含量上升较多,这可能是由于弱酸性和碱性污染土壤本身Cd含量较高造成的。比较上下层Cd含量变化可知,表层淋洗下来的0.4~1.4 mg Cd有0.14~0.26 mg被20 cm厚的酸性底土截留。

不同醋酸浓度处理对污染土壤中Cd的去除率如表3所示。与无醋酸对照相比,醋酸淋洗能够显著提

表2 不同浓度醋酸淋洗后上下层土壤Cd含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 2 Cd content in soil after leaching with acetic acid at different concentration($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土壤 Soil	醋酸浓度 Acetic acid concentration/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	土柱上层 Top-soil	土柱下层 Sub-soil
酸性土A Acid soil-A	0	0.51±0.01a	0.02±0b
	0.8	0.31±0.01b	0.07±0.01a
	1.0	0.30±0.05b	0.09±0.03a
	1.5	0.29±0.01b	0.09±0.01a
酸性土B Acid soil-B	0	0.55±0.03a	ND
	0.8	0.40±0.02b	0.07±0.02a
	1.0	0.36±0.04bc	0.07±0.02a
	1.5	0.33±0.02c	0.08±0.02a
弱酸性土 Slightly acid soil	0	1.24±0.01a	0.05±0c
	0.8	0.66±0.06b	0.20±0a
	1.0	0.61±0.05bc	0.15±0.04b
	1.5	0.50±0.07c	0.15±0b
碱性土 Alkaline soil	0	1.27±0.06a	0.02±0.02b
	0.8	1.02±0.04b	0.13±0.02a
	1.0	0.88±0.11b	0.15±0.07a
	1.5	0.85±0.05b	0.15±0.04a

注:根据Duncan法分析结果,同一种土壤带有相同字母的处理之间差异不显著($P>0.05$)。下同。

Note: According to Duncan's test, there is no significant difference between treatments followed by the same letter for the same soil ($P>0.05$). The same below.

高污染土壤Cd的去除率,而且随着醋酸浓度的上升,去除率也上升。4种污染土壤在醋酸浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,与浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的处理之间Cd的去除率无显著性差异。

表3 不同浓度醋酸淋洗对土壤Cd去除率的影响(%)

Table 3 Effects of different concentrations of acetic acid leaching on Cd removal rate from soil(%)

醋酸浓度 Acetic acid concentration/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	酸性土A Acid soil-A	酸性土B Acid soil-B	弱酸性土 Slightly acid soil	碱性土 Alkaline soil
0	ND	9.39c	1.89c	11.35c
0.8	38.65a	34.27b	47.81b	28.35b
1.0	42.09a	40.19ab	51.86ab	38.28ab
1.5	43.68a	46.13a	60.23a	40.30a

2.1.2 土壤Pb、Cu、Zn含量

试验后不同醋酸浓度处理对土柱上层土壤中Pb、Cu、Zn含量的影响及其去除率如表4所示。与Cd相比,醋酸对于Pb、Cu、Zn的去除效果没有那么明显。就Pb而言,在酸性土A中,不同浓度处理对上层土壤Pb的含量影响没有显著差异;在酸性土B中,只有当醋酸浓度达到 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Pb的含量才会显著降低,轻微污染的酸性土B的Pb含量降低至土壤标准筛选值($80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)以下,去除率为10%左右;弱酸性土在浓度为 $0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸淋洗后,Pb含量显著降低,但3种浓度醋酸的去除效果无显著差异;醋酸淋洗对

表4 不同浓度醋酸淋洗后上层土壤Pb、Cu、Zn含量及其去除率

Table 4 Pb, Cu and Zn contents in the top-soil and its removal rate after leaching with acetic acid at different concentrations

土壤 Soil	醋酸浓度 Acetic acid concentration/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Pb		Cu		Zn	
		含量 Content/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	去除率 Removal rate/%	含量 Content/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	去除率 Removal rate/%	含量 Content/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	去除率 Removal rate/%
酸性土A Acid soil-A	0	457.82±10.04a	6.67	424.73±12.56a	12.74	318.78±3.45a	7.27
	0.8	446.26±5.63a	9.02	410.78±5.48a	15.60	313.80±7.39a	8.72
	1.0	455.85±15.51a	7.07	421.47±17.41a	13.41	302.97±30.58a	11.87
	1.5	452.26±12.19a	7.80	419.72±10.24a	13.77	318.91±12.70a	7.24
酸性土B Acid soil-B	0	84.52±1.67a	2.21	18.39±0.24a	14.03	102.92±0.69a	0
	0.8	80.71±3.47ab	6.61	17.95±0.22a	16.10	95.13±3.50b	4.14
	1.0	79.65±0.84ab	7.85	18.22±0.49a	14.84	89.31±2.75c	10.00
	1.5	77.50±1.11b	10.34	17.65±0.29a	17.47	88.37±1.56c	10.95
弱酸性土 Slightly acid soil	0	79.10±0.54a	2.51	99.39±1.50a	6.31	102.90±2.41a	9.08
	0.8	76.32±0.51b	5.93	97.36±0.75a	8.23	92.60±2.10a	19.81
	1.0	77.81±0.94ab	4.09	98.80±3.25a	6.87	97.82±2.50a	14.38
	1.5	76.98±1.86ab	5.12	99.19±1.34a	6.50	100.80±3.67a	12.03
碱性土 Alkaline soil	0	791.52±13.07a	0.28	37.04±1.51a	12.67	856.65±29.98a	6.79
	0.8	760.48±8.36ab	4.19	35.58±0.82a	16.14	813.12±4.99ab	11.53
	1.0	740.42±24.98b	6.72	34.77±1.31a	18.03	756.07±25.75b	17.74
	1.5	735.07±29.78b	7.40	37.21±2.65a	12.28	764.86±36.80b	16.78

碱性土 Pb 含量的影响较明显,当醋酸浓度达到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Pb 含量显著降低,但去除率也只有 6.72%。就 Zn 而言,与对照相比,3 种浓度的醋酸淋洗对酸性土 A 和弱酸性土的 Zn 含量没有造成显著影响;碱性土在醋酸浓度达到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时, Zn 含量显著降低,去除率为 17% 左右;酸性土 B 的 Zn 含量在 3 种浓度处理下均显著下降,当醋酸浓度达到 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Zn 去除率为 10.95%。醋酸淋洗对土壤 Cu 含量影响最小,与对照相比,4 种污染土壤中的 Cu 含量都没有显著降低。

醋酸淋洗会使一部分的重金属迁移,导致下层土壤 Pb、Cu、Zn 的含量小幅度上升,但一般没有显著影响(表 5),显著上升的有:弱酸性土的 Cu 和 Zn;酸性土 A 的 Pb 和 Cu,在醋酸浓度超过 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时表现出显著差异。

2.1.3 土壤重金属形态

不同浓度醋酸处理对酸性土 A 重金属形态的影响如图 1 所示。与对照相比, Cd 的可交换态含量在醋酸淋洗后减少了 51%~55%;可还原态含量也降低,特别是在醋酸浓度达到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时,下降明显;而可氧化态和残渣态含量变化不明显;这导致残渣态

表 5 不同浓度醋酸淋洗后下层土壤 Pb、Cu、Zn 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 5 Contents of Pb, Cu and Zn in the sub-soil after leaching with acetic acid at different concentrations ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

土壤 Soil	醋酸浓度 Acetic acid concentration/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Pb	Cu	Zn
酸性土 A Acid soil-A	0	34.89±3.78b	18.25±4.29b	38.19±3.00a
	0.8	41.59±2.30b	25.12±0.67ab	41.24±2.57a
	1.0	54.80±5.54a	33.07±4.08a	45.69±4.37a
	1.5	59.13±7.12a	35.34±6.66a	46.48±4.79a
酸性土 B Acid soil-B	0	29.43±0.79a	10.66±0.54a	44.60±2.14a
	0.8	43.29±19.45a	11.43±0.78a	62.74±17.32a
	1.0	30.49±1.58a	10.73±0.50a	44.82±7.87a
	1.5	32.00±1.95a	10.74±0.17a	40.14±5.28a
弱酸性土 Slightly acid soil	0	29.42±0.87a	12.14±0.81b	36.08±0.63b
	0.8	29.64±0.93a	17.27±1.53a	42.23±3.62a
	1.0	28.76±0.91a	17.42±1.30a	39.29±1.51ab
	1.5	29.42±1.03a	18.53±0.75a	41.77±2.70ab
碱性土 Alkaline soil	0	57.85±11.86a	12.07±0.97a	72.02±12.42a
	0.8	70.63±2.68a	11.53±0.34a	81.70±4.37a
	1.0	73.83±16.69a	12.37±0.90a	85.88±12.49a
	1.5	73.67±6.23a	11.81±0.36a	83.70±10.41a

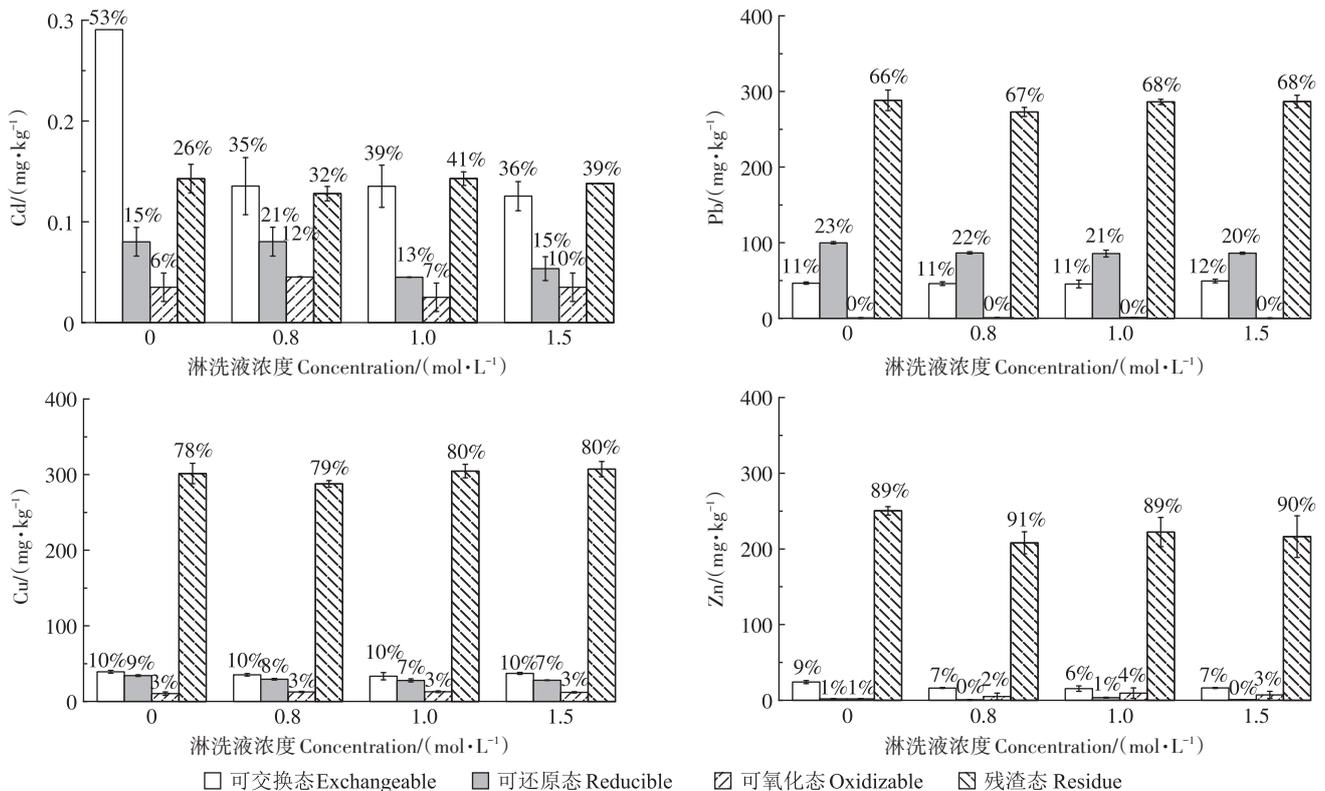


图 1 不同浓度醋酸对酸性土 A 重金属形态的影响

Figure 1 Influence of different concentrations of acetic acid on the heavy metal speciation of acid soil A

和可氧化态的占比上升。酸性土 A 中 Pb 和 Cu 的各形态的含量和占比均没有发生明显的变化; Zn 的可交换态有小幅度的下降,其他形态变化不明显。

不同浓度醋酸处理对酸性土 B 不同形态重金属含量的影响如图 2 所示。可交换态 Cd 含量随着醋酸浓度的上升而逐步下降,与对照相比,0.8、1.0、1.5 mol·L⁻¹ 3 种浓度的处理分别使可交换态 Cd 的含量下降 25%、39%、44%;可还原态 Cd 的含量也有小幅度的下降,可氧化态和残渣态 Cd 的含量基本不变。淋洗后可交换态 Cd 在总量中的占比下降 10 个百分点左右,可氧化态和残渣态的占比上升,可还原态占比变化不大。醋酸浓度达到 1.0 mol·L⁻¹ 以上时,酸性土 B 中可交换态 Pb、Zn 含量减少,其余形态的变化不明显。所有的醋酸处理对 4 种形态 Cu 的含量和占比都没有明显的影响。不同浓度醋酸处理对弱酸性土中重金属形态的影响与酸性土 B 相似(图 3)。

不同浓度醋酸处理对碱性土中重金属形态的影响如图 4 所示。与对照相比,随着醋酸浓度的上升,碱性土中 Cd 的可交换态和可还原态含量逐步下降,最高醋酸浓度时分别下降了 40% 和 37%;可氧化态和残渣态的 Cd 含量也有小幅度的下降。从占比来看,可交换态的 Cd 占比下降,残渣态占比上升,其余两种

形态的占比变化不大。与其他 3 种土壤不同,碱性土中可还原态的 Pb 占比较高,所以淋洗之后可还原态的含量有所下降,其他形态含量变化不明显。醋酸淋洗对碱性土中 Cu 的 4 种形态的含量与占比没有明显的影响;与其他 3 种土壤不同,碱性土中 Cu 的可交换态和可还原态占比和含量非常低,导致碱性土 Cu 的淋出很少。碱性土中的 Zn 以残渣态和可交换态居多,醋酸淋洗减少了可交换态的含量,其占比因此减少,而残渣态的占比上升。

2.2 醋酸淋洗对土壤化学性质和养分的影响

2.2.1 土壤 pH

不同浓度醋酸淋洗对 4 种污染土壤 pH 的影响如表 6 所示。酸性土 A 和弱酸性土在经过醋酸淋洗后,土壤 pH 都显著低于对照,但是 3 个不同醋酸浓度处理之间无显著性差异;而酸性土 B 和碱性土在经过浓度为 0.8 mol·L⁻¹ 的醋酸淋洗后 pH 下降不显著,经过浓度为 1.0 mol·L⁻¹ 和 1.5 mol·L⁻¹ 醋酸淋洗后 pH 显著低于对照。这可能是由于不同种类的土壤具有不同的酸碱缓冲性,缓冲能力强的土壤 pH 下降的幅度较小。另外,两种酸性土和弱酸性土在 1.0 mol·L⁻¹ 醋酸淋洗后的 pH 值均接近 4.5,对土壤 Cd 去除率也达到 40% 以上(表 3)。

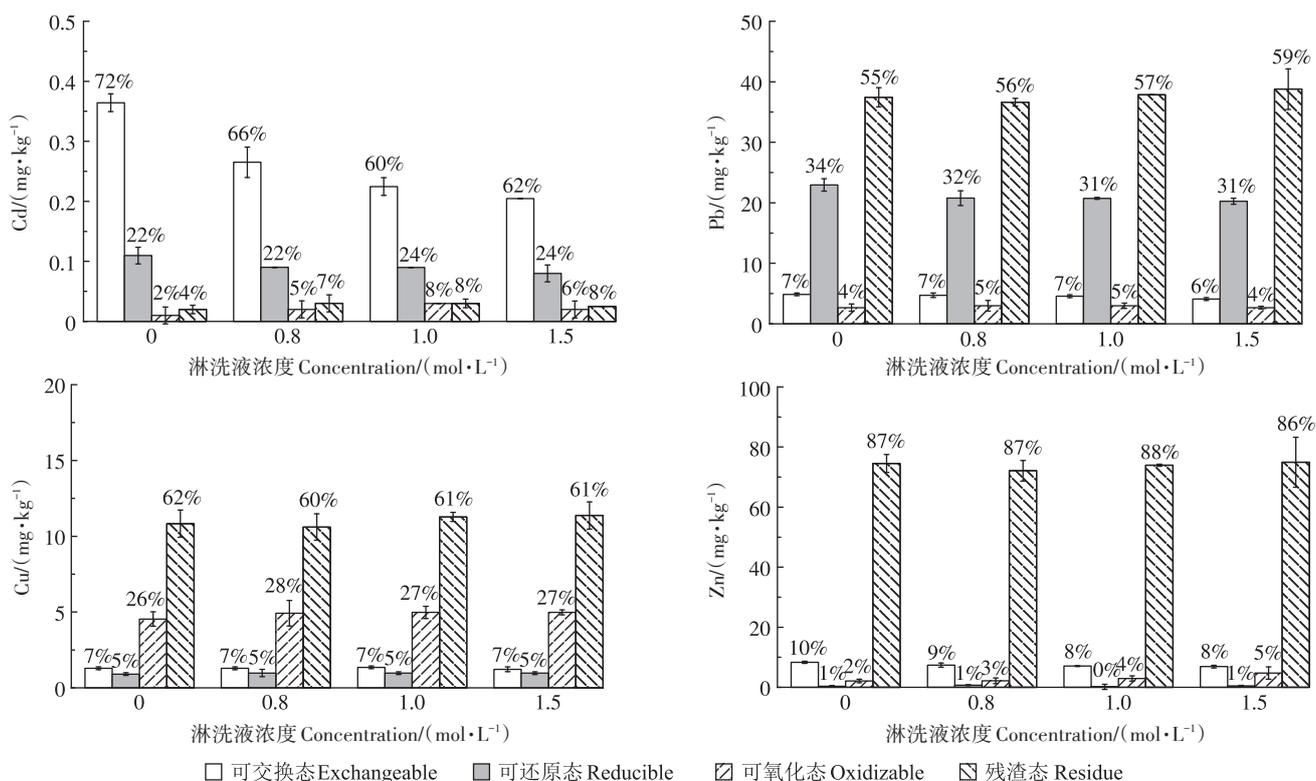


图 2 不同浓度醋酸对酸性土 B 重金属形态的影响

Figure 2 Influence of different concentrations of acetic acid on the heavy metal speciation of acid soil B

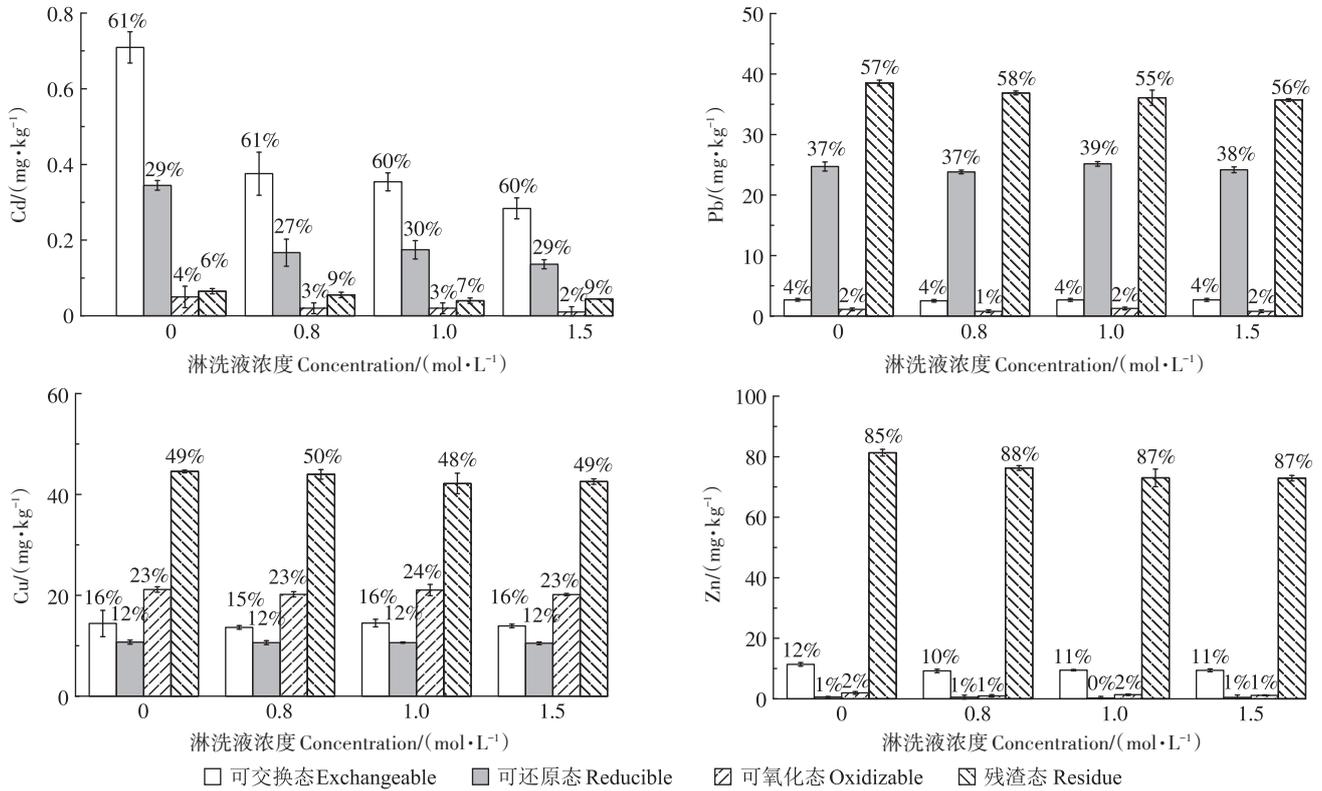


图3 不同浓度醋酸对弱酸性土重金属形态的影响

Figure 3 Influence of different concentrations of acetic acid on the heavy metal speciation of slightly acid soil

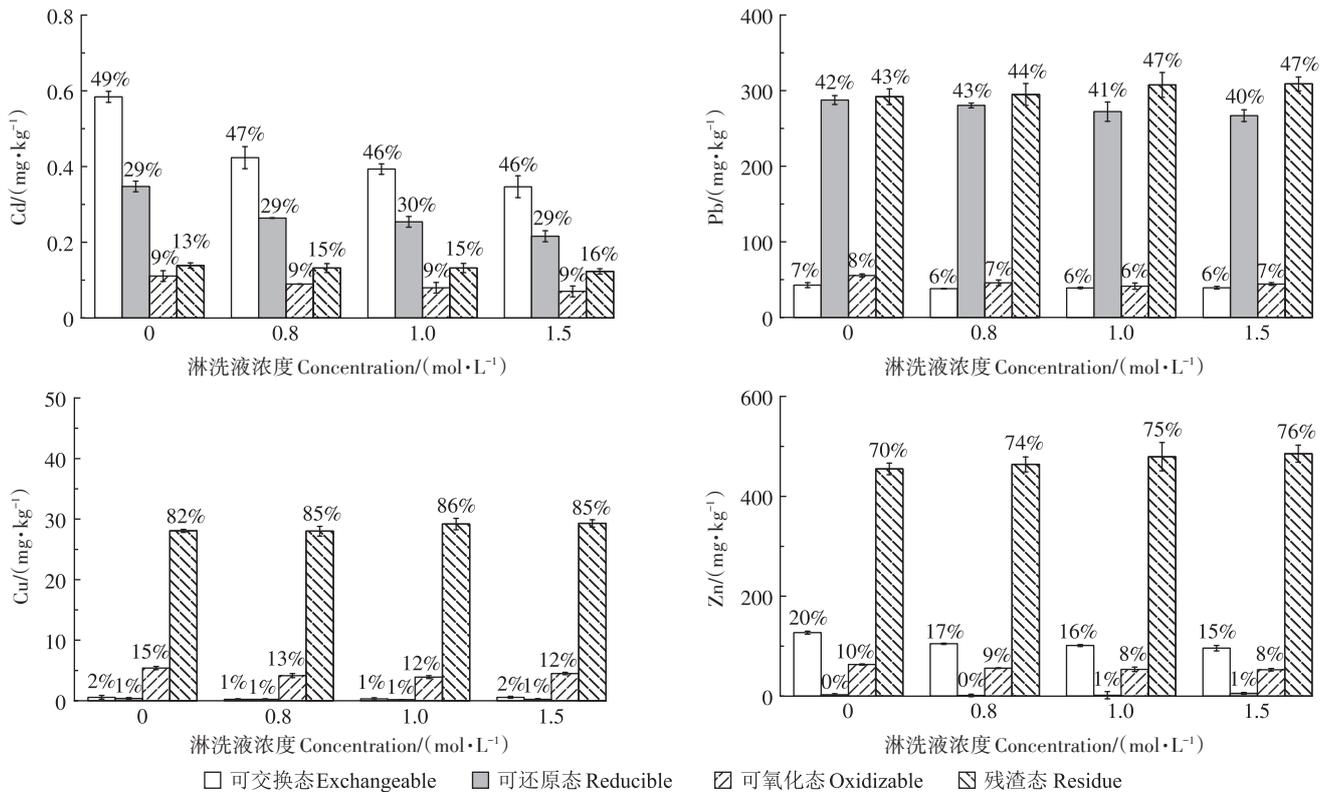


图4 不同浓度醋酸对碱性土重金属形态的影响

Figure 4 Influence of different concentrations of acetic acid on the heavy metal speciation of alkaline soil

表6 不同浓度醋酸淋洗后土柱上层土壤pH

Table 6 Soil pH of the top-soil after leaching with acetic acid at different concentrations

醋酸浓度 Acetic acid concentration/ (mol·L ⁻¹)	酸性土 A Acid soil A	酸性土 B Acid soil B	弱酸性土 Slightly acid soil	碱性土 Alkaline soil
0	5.01±0.04a	5.31±0.11a	6.27±0.06a	7.67±0.12a
0.8	4.55±0.15b	4.98±0.20ab	4.64±0.04b	6.90±0.29ab
1.0	4.54±0.18b	4.52±0.04c	4.56±0.06b	6.23±0.73b
1.5	4.31±0.04b	4.66±0.21bc	4.62±0.10b	5.71±0.25c

2.2.2 土壤有机质和主要养分

醋酸淋洗后不同种类土壤有机质和主要养分含量如表7所示。由表7可以看到随着淋洗所用的醋酸浓度的上升,4种污染土壤中的总氮含量都有一定程度的下降,其中酸性土B在醋酸浓度达到1.5 mol·L⁻¹时,总氮含量表现出显著性降低,其余的3种土壤的总氮含量变化无显著性差异。醋酸淋洗对土壤中的总磷、总钾的影响较小,与对照相比没有显著性降低。醋酸淋洗对不同土壤中的有机质含量有不同的影响,与对照相比,有机质含量较低的酸性土A在醋酸浓度达到1.5 mol·L⁻¹时,有机质含量显著上升;与之相反,酸性土B的有机质含量则显著降低,可能与其有机质含量相对较高有关。

统计检验结果显示,经过醋酸淋洗后土柱下层土壤有机质和主要养分都没有表现出显著性变化(表8),可能是因为上层淋洗下来的有机质和养分较少,而且

经过上层土壤的反应后醋酸对下层土壤的作用较弱。

2.3 不同处理对淋出液的影响

2.3.1 淋出液pH

不同处理对淋出液pH的影响如图5所示。与对照相比,醋酸淋洗得到的淋出液的pH显著下降,浓度越高的醋酸淋洗得到的淋出液pH下降越多。第二次淋出液pH与第一次淋出液相近,第三次淋洗各处理的淋洗液pH都呈上升趋势。酸性土A的淋出液pH最低,全部处理都稳定在4以下;酸性土B的淋出液pH除了0.8 mol·L⁻¹处理在4以上,其余处理也在4以下;弱酸性土淋出液pH在4~4.5之间;碱性土在经过0.8 mol·L⁻¹淋洗液处理后的淋出液pH从第一次的4.23回升到第三次的5以上,其余淋出液pH在4~5之间。

2.3.2 淋出液重金属

不同处理对酸性土A淋出液重金属浓度的影响如图6所示。利用醋酸淋洗土壤得到的淋出液中重金属浓度显著高于空白对照,同时随着醋酸浓度的上升,淋出液中重金属的浓度也上升。在3次淋洗中,4种重金属的浓度变化都呈现先升高后降低的趋势。酸性土A淋出液的Cd、Pb浓度在3次淋出液中均高于IV类地下水标准(Cd≤0.01 mg·L⁻¹, Pb≤0.1 mg·L⁻¹, GB/T 14848—2017), Cu、Zn浓度只有第二次的淋出液高于IV类地下水标准(Cu≤1.5 mg·L⁻¹, Zn≤5 mg·L⁻¹, GB/T 14848—2017)。

酸性土B淋出液的重金属浓度变化同样呈现先

表7 不同浓度醋酸对上层土壤有机质和主要养分含量的影响

Table 7 Effects of different concentrations of acetic acid on soil organic matter and main nutrients in top-soil

土壤 Soil	醋酸浓度 Acetic acid concentration/(mol·L ⁻¹)	总氮 TN/ (g·kg ⁻¹)	总磷 TP/ (g·kg ⁻¹)	总钾 TK/ (g·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)
酸性土 A Acid soil-A	0	1.30±0.08ab	0.90±0.01a	9.82±0.45b	18.27±0.22b
	0.8	1.34±0.05a	0.87±0.01a	10.17±0.27ab	18.83±0.27ab
	1.0	1.24±0.08ab	0.89±0a	10.83±0.24a	19.11±0.29ab
	1.5	1.16±0.04b	0.95±0.07a	10.66±0.27a	19.65±0.55a
酸性土 B Acid soil-B	0	1.56±0.08a	0.63±0.02a	18.31±0.79a	33.10±0.89a
	0.8	1.36±0.09ab	0.58±0.05a	16.99±0.67a	31.69±1.05ab
	1.0	1.39±0.01ab	0.62±0.01a	17.90±0.80a	31.77±0.23ab
	1.5	1.18±0.22b	0.63±0.02a	17.60±0.62a	30.75±0.45b
弱酸性土 Slightly acid soil	0	1.25±0.13a	0.54±0.03a	13.73±1.90a	35.26±0.52a
	0.8	1.24±0.26a	0.52±0.01a	12.57±1.20a	30.16±6.82a
	1.0	1.35±0.27a	0.50±0.02a	13.18±0.93a	34.63±0.67a
	1.5	1.18±0.08a	0.50±0a	14.21±0.63a	40.46±7.28a
碱性土 Alkaline soil	0	1.48±0.18a	0.57±0.01a	7.50±0.16a	29.41±0.23a
	0.8	1.75±0.17a	0.58±0.01a	7.59±0.32a	28.93±0.58a
	1.0	1.31±0.03a	0.59±0.03a	7.91±0.35a	28.76±1.01a
	1.5	1.43±0.09a	0.58±0.01a	7.75±0.20a	29.46±0.65a

表8 不同浓度醋酸对下层土壤有机质和主要养分含量的影响

Table 8 Effects of different concentrations of acetic acid on soil organic matter and main nutrients in sub-soil

土壤 Soil	醋酸浓度 Acetic acid concentration/(mol·L ⁻¹)	总氮 TN/ (g·kg ⁻¹)	总磷 TP/ (g·kg ⁻¹)	总钾 TK/ (g·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)
酸性土 A Acid soil-A	0	0.68±0.05a	0.18±0.01a	3.95±1.19a	7.06±1.23a
	0.8	0.62±0.06a	0.16±0a	3.29±0.70a	6.14±0.35a
	1.0	0.60±0.01a	0.17±0.01a	3.74±0.66a	6.76±0.69a
	1.5	0.60±0a	0.18±0.01a	3.46±0.43a	6.35±0.49a
酸性土 B Acid soil-B	0	0.41±0.01a	0.18±0.02a	3.32±0.51a	7.25±0.33a
	0.8	0.30±0.13a	0.18±0a	2.93±0.35a	7.24±0.57a
	1.0	0.35±0.08a	0.18±0.01a	2.71±0.38a	8.18±0.68a
	1.5	0.32±0.12a	0.18±0.01a	2.98±0.42a	8.40±0.41a
弱酸性土 Slightly acid soil	0	0.45±0.12a	0.19±0.01a	2.82±0.09a	7.26±0.10a
	0.8	0.36±0.16a	0.19±0a	2.93±0.03a	7.37±0.05a
	1.0	0.40±0.01a	0.19±0.02a	2.96±0.20a	7.61±0.51a
	1.5	0.65±0.11a	0.18±0.01a	3.10±0.46a	7.34±0.44a
碱性土 Alkaline soil	0	0.65±0.19a	0.19±0.01a	2.28±0.30a	7.71±0.27a
	0.8	0.55±0.12a	0.19±0.01a	2.31±0.12a	7.54±0.34a
	1.0	0.80±0.17a	0.18±0.01a	2.25±0.34a	7.51±0.32a
	1.5	0.77±0.08a	0.22±0.06a	2.20±0.06a	7.89±0.75a

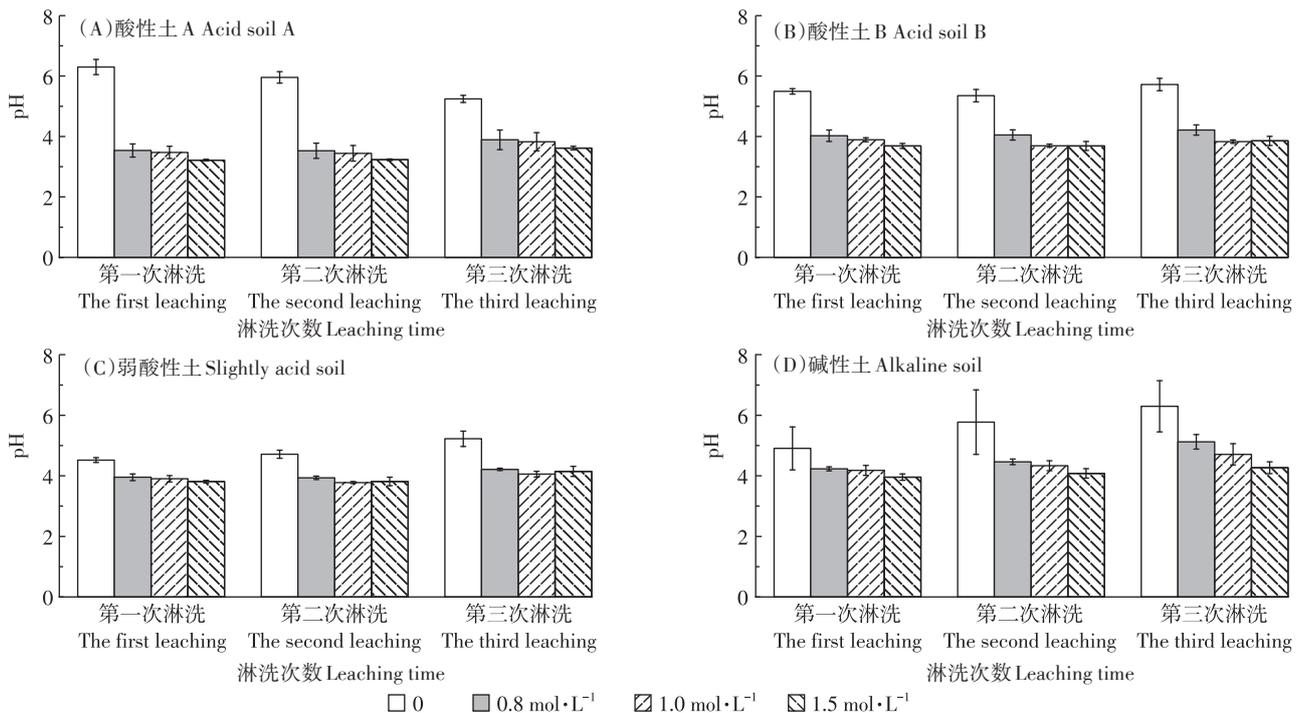


图5 不同浓度醋酸淋洗对4种土壤淋出液pH的影响

Figure 5 Effects of acetic acid leaching at difference concentrations on pH of leaching solution from 4 soils.

升高后降低的规律(图7),Cd和Pb的浓度随着醋酸浓度的上升而提高,而Cu和Zn的浓度随着醋酸浓度的上升变化规律不明显。酸性土B的3次淋出液中Cd、Pb的重金属浓度均高于IV类地下水标准,但淋出液中Cu、Zn的浓度均低于IV类地下水标准。

弱酸性土淋出液的重金属浓度变化同样具有先升高后降低的规律(图8),淋出液重金属浓度在第二次淋洗中最高,Cd、Pb、Cu的浓度随着醋酸浓度的上升而提高,Zn的浓度没有随着醋酸浓度的上升有明显变化。3次淋洗中所有处理的弱酸性土淋出液

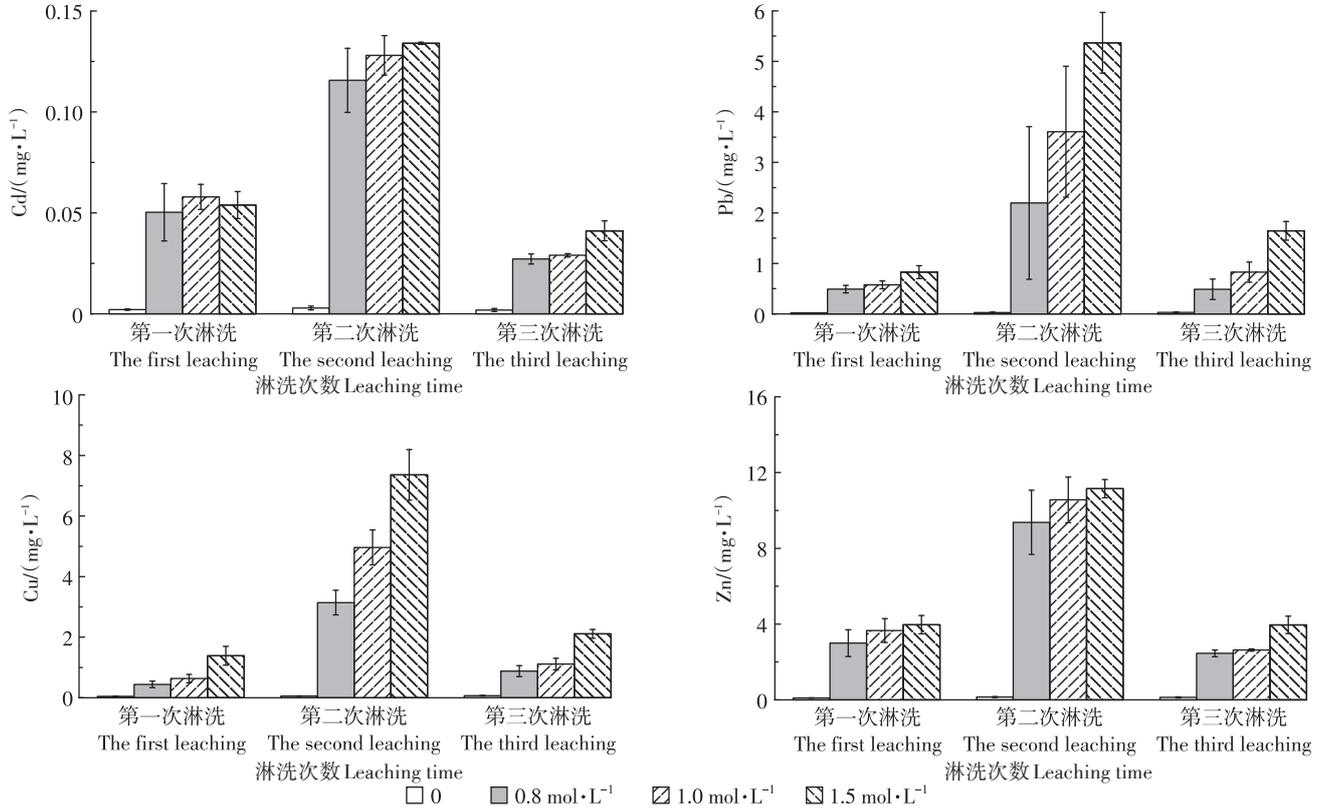


图6 不同浓度醋酸淋洗对酸性土A淋出液重金属浓度的影响

Figure 6 Effects of different concentrations of acetic acid on heavy metal concentrations in leaching solution of acid soil A

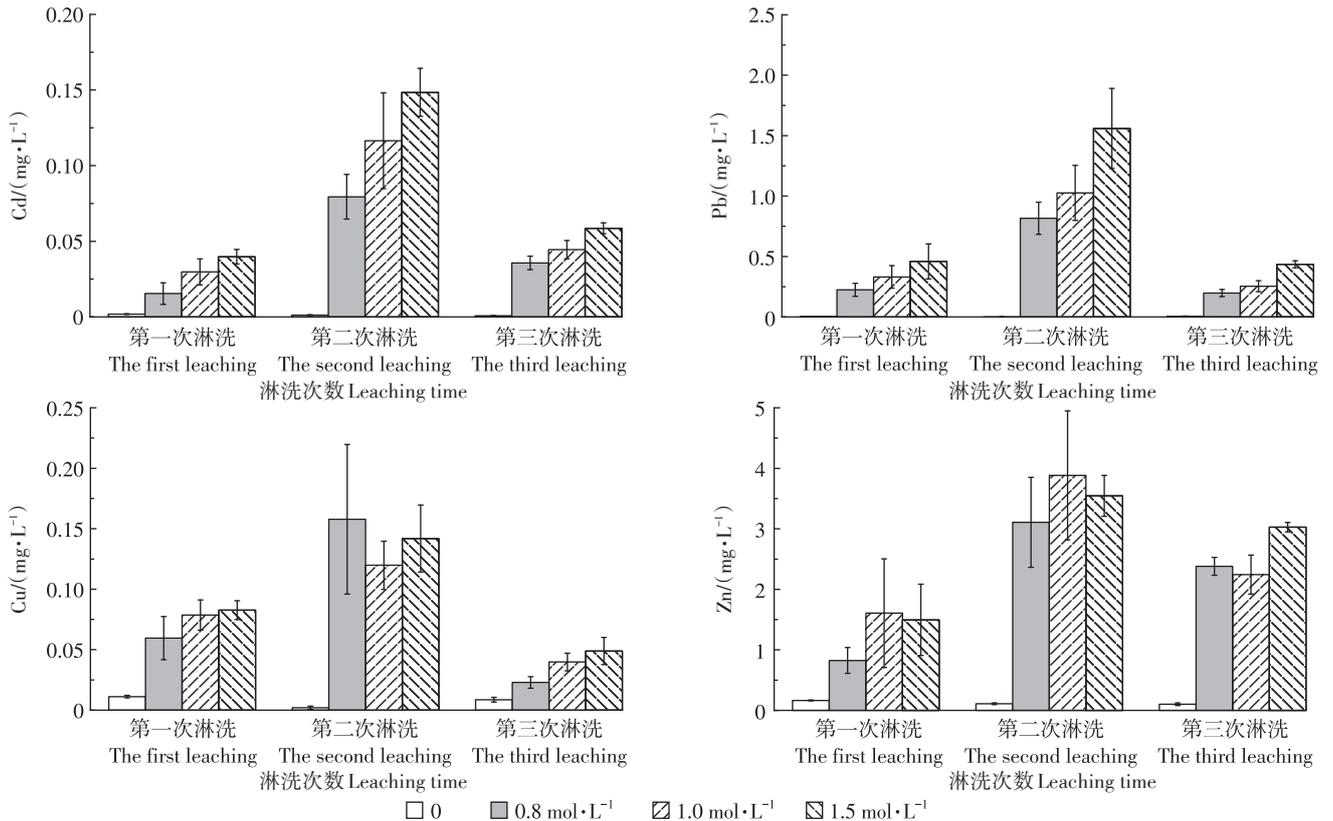


图7 不同浓度醋酸淋洗对酸性土B淋出液重金属浓度的影响

Figure 7 Effects of different concentrations of acetic acid on heavy metal concentrations in leaching solution of acid soil B

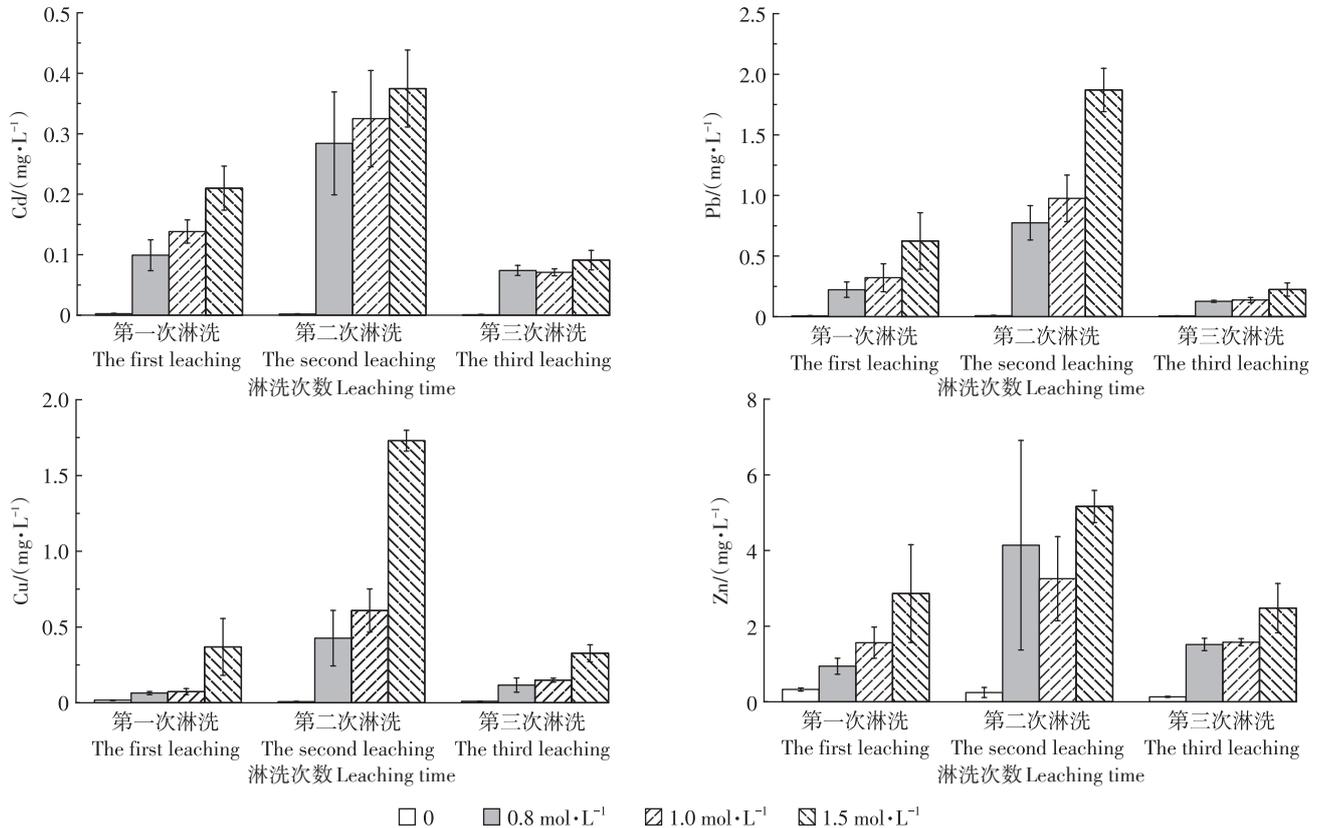


图8 不同浓度醋酸淋洗对弱酸性土淋出液重金属浓度的影响

Figure 8 Effects of different concentrations of acetic acid on heavy metal concentrations in leaching solution of slightly acid soil

Cd、Pb 的重金属浓度均高于Ⅳ类地下水标准；Cu、Zn 的浓度除了在 1.5 mol·L⁻¹ 处理第二次淋出液中高于Ⅳ类地下水标准外，其余处理 3 次淋出液浓度均低于该标准。

碱性土淋出液中的 Cd、Pb、Zn 浓度变化具有先升高后降低的规律，淋出液重金属浓度在第二次淋洗中最高(图 9)；碱性土淋出液中 Cu 浓度的变化规律与其他 3 种土壤不同，第一次淋洗 Cu 浓度最高，后两次逐步降低。3 次淋洗中所有处理的淋出液 Cd、Pb 的浓度均高于Ⅳ类地下水标准；而淋出液 Zn 的浓度除了在 0.8 mol·L⁻¹ 处理第三次淋洗的淋出液中低于Ⅳ类地下水标准外，其余处理的淋出液均高于该标准；相反，在 3 次淋洗中，所有处理的 Cu 浓度都低于Ⅳ类地下水标准。

3 讨论

3.1 醋酸对重金属的淋洗效果及 pH 的影响

本研究利用不同浓度的醋酸溶液对 4 种污染土壤进行了土柱淋洗，试验结果表明，醋酸淋洗可以降低土壤 pH(表 6)，对 4 种重金属中的 Cd 的去除效果

最佳，这与 H⁺ 在去除污染土壤 Cd 的过程中起特殊作用相吻合^[4]。也有研究表明，当 3<pH<5 时，土壤中的 Cd 的去除率变化不明显，Pb、Cu、Zn 的去除率则会随着 pH 的上升而下降，而当 pH 大于 5 时，对于 Cd 的去除率又会明显下降^[15]，这也与本研究 4 种重金属的去除率结果相吻合。为进一步探究醋酸浓度、土壤 pH、土壤重金属去除率三者的关系，本研究对三者进行了多元线性回归分析，得到土壤 Cd 去除率与土壤 pH、醋酸浓度之间的拟合方程：

$$\text{Cd 去除率} = 0.285 + 0.264 \times \text{醋酸浓度} - 0.032 \times \text{土壤 pH} \quad (R^2 = 0.771, P < 0.001)$$

可以看出土壤 Cd 去除率与醋酸浓度呈正相关关系，与土壤 pH 呈负相关关系。该方程可以用于预估其他类似的 Cd 污染土壤修复的醋酸需要量。土壤中 Pb、Cu、Zn 的去除效果不如 Cd，而且将这 3 种重金属的去除率与土壤 pH、醋酸浓度进行多元回归拟合，得到的方程 P 值均大于 0.05，证明这 3 种重金属受到土壤 pH、醋酸浓度的影响并不显著，所以去除效果不佳。本研究中醋酸对土壤 Cd 的淋洗效果与前人研究得到的柠檬酸的表现相似^[16-17]，因此，可以用较便宜

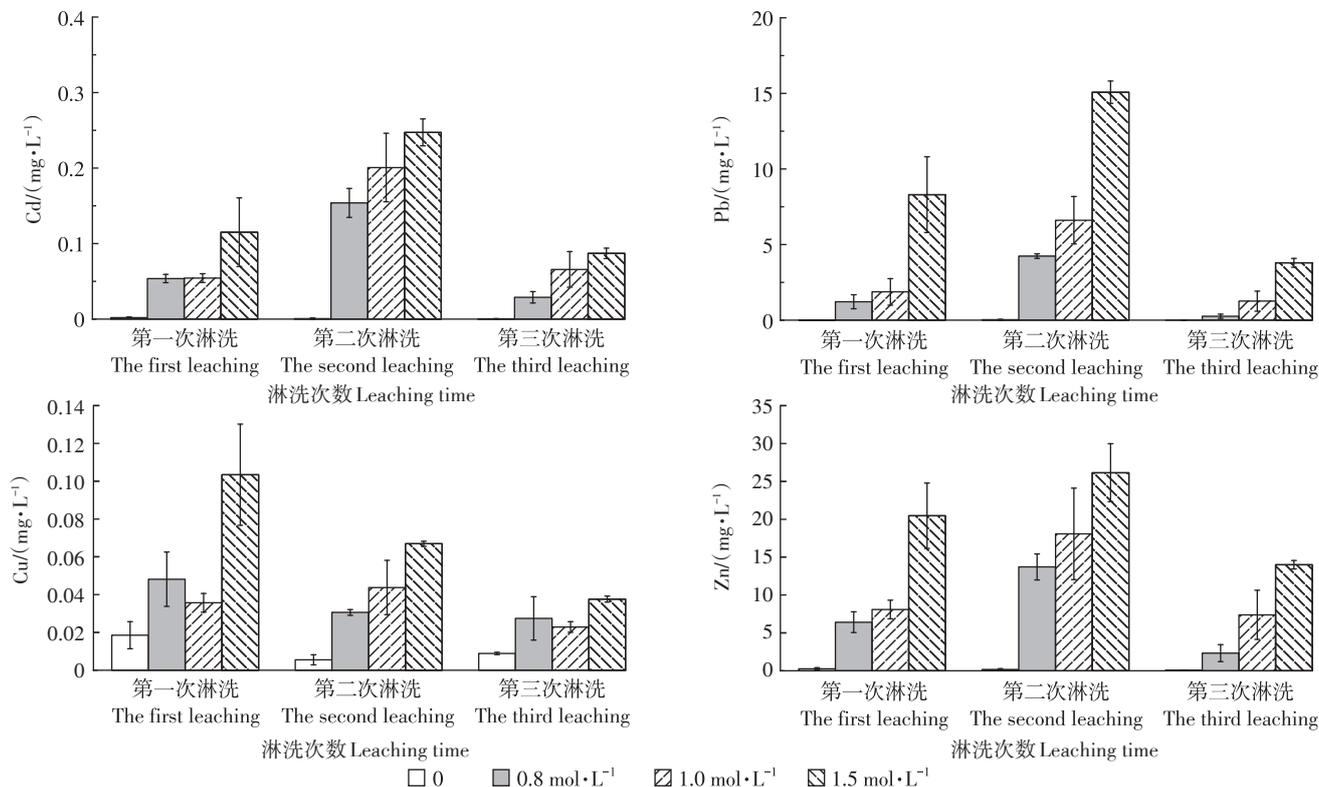


图9 不同浓度醋酸淋洗对碱性土淋出液重金属浓度的影响

Figure 9 Effects of different concentrations of acetic acid on heavy metal concentrations in leaching solution of alkaline soil

的醋酸代替柠檬酸修复Cd污染土壤。

3.2 醋酸淋洗对地下水的影响

原位化学淋洗操作简单、成本较低,但是过往的研究表明这种淋洗方式可能会污染地下水^[18]。醋酸淋洗对地下水质的影响方面,本研究中淋出液的Cd和Pb浓度都高于地下水Ⅳ类标准,这可能与所采用的底土pH低、底土层薄(只有20 cm)有关。在重金属纵向迁移的研究方面,有前人的研究表明,在柠檬酸复合FeCl₃的淋洗模式下,Cd会在40~60 cm更深的土层累积^[9],所以醋酸淋洗在实际应用下是否会污染地下水,也需要在田间试验正常厚度的底土层条件下进一步探究。另外,也可以采取提高底土pH的深层固定技术以降低重金属污染地下水的风险^[20]。

3.3 醋酸淋洗对土壤的影响

前人的研究表明无机淋洗剂容易对土壤结构造成损害,造成养分的流失和微生物的死亡,而选用有机酸作为淋洗剂对土壤的影响相对较小^[21]。本研究结果表明,醋酸淋洗后表层土壤pH也有所下降(表6),需要像氯化铁淋洗后的土壤一样施加石灰、有机肥等改良剂^[22]。醋酸淋洗会使总氮含量降低,其中酸性土B在醋酸浓度为1.5 mol·L⁻¹时总氮含量显著下降;而有机质含量较低的酸性土A在醋酸浓度为1.5

mol·L⁻¹时有机质含量显著上升,这与姚萃等^[23]利用有机酸混合淋洗降低对土壤影响效果的研究结果类似。总体来说,醋酸淋洗对土壤中主要养分元素的含量总体影响不大。结合Cd的去除效果和对土壤质量的影响来看,合适的淋洗浓度为1 mol·L⁻¹,该浓度的去除效果与1.5 mol·L⁻¹的处理之间没有显著差异,而且少用50%的醋酸,减少了修复成本,同时不会造成养分的过多流失。

4 结论

(1)醋酸浓度在1.0 mol·L⁻¹以上时淋洗对Cd的去除率较高,酸性或弱酸性土壤的去除率为40%~60%,Cd含量低于0.6 mg·kg⁻¹的轻微污染土壤可望达标;但对Pb、Cu、Zn的去除效果较差,去除率低于20%。

(2)筛选出1.0 mol·L⁻¹的醋酸浓度为较佳的淋洗浓度。醋酸淋洗主要去除土壤中可交换态和可还原态的Cd,明显降低这两种形态的比例。

(3)醋酸淋洗污染土壤的淋出液中Cd、Pb的浓度高于Ⅳ类地下水标准,存在污染地下水的风险,需要协同采取深层固定等处理技术以及开展田间验证试验。

参考文献:

- [1] RAJENDRAN S, PRIYA T A K, KHOO K S, et al. A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132369.
- [2] GUSIATIN Z M, KULIKOWSKA D, KLIK B. New-generation washing agents in remediation of metal-polluted soils and methods for washing effluent treatment: a review[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(17): 6220.
- [3] 苏耀明, 陈志良, 谭映宇, 等. 化学淋洗对铅锌复合污染土壤微生物与酶活性的影响研究[J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(8): 32-35. SU Y M, CHEN Z L, TAN Y Y, et al. Effects of chemical washing on micro-organisms and enzyme activities in Pb and Zn contaminated soils [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(8): 32-35.
- [4] 周建利, 郭晓方, 吴启堂, 等. 活化土壤重金属天然植物螯合剂的筛选[J]. *生态学报*, 2010, 30(5): 1390-1396. ZHOU J L, GUO X F, WU Q T, et al. Selection of appropriate natural botanic chelators for mobilization of heavy metals in soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(5): 1390-1396.
- [5] 高国龙, 张望, 周连碧, 等. 重金属污染土壤化学淋洗技术进展[J]. *有色金属工程*, 2013, 3(1): 49-52. GAO G L, ZHANG W, ZHOU L B, et al. Research progress chemical leaching technology of heavy metal contaminated soil[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2013, 3(1): 49-52.
- [6] 李丹丹, 郝秀珍, 周东美. 柠檬酸土柱淋洗法去除污染土壤中Cr的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(10): 1999-2004. LI D D, HAO X Z, ZHOU D M. Column leaching of chromium from a contaminated soil using citric acid[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(10): 1999-2004.
- [7] 梁金利, 蔡焕兴, 段雪梅, 等. 有机酸土柱淋洗法修复重金属污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(9): 3339-3343. LIANG J L, CAI H X, DUAN X M, et al. Remediation of heavy metal-pollute soils using organic acid washing[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(9): 3339-3343.
- [8] XIAO R, ALI A, WANG P, et al. Comparison of the feasibility of different washing solutions for combined soil washing and phytoremediation for the detoxification of cadmium (Cd) and zinc (Zn) in contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 510-518.
- [9] KE X, ZHANG F J, ZHOU Y, et al. Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching[J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126690.
- [10] 于兵, 门明新, 刘霏珈, 等. 有机酸对重金属污染土壤的淋洗效果[J]. *江苏农业科学*, 2018, 46(13): 284-287. YU B, MEN M X, LIU P J, et al. Leaching effect of organic acids on soil contaminated by heavy metals[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2018, 46(13): 284-287.
- [11] 薛清华, 黄凤莲, 梁芳, 等. EDTA/DTPA与柠檬酸混合连续淋洗土壤中镉铅及其对土壤肥力的影响[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(5): 74-78. XUE Q H, HUANG F L, LIANG F, et al. Continuous soil washing with EDTA/DTPA combined with citric acid for removing Cd and Pb and its impact on soil fertility[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39(5): 74-78.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 8-40. BAO S D. *Agrochemical analysis of soil*[M]. 3th Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 8-40.
- [13] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(11): 1881-1884. ZHANG C Y, PENG P A, SONG J Z, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11): 1881-1884.
- [14] 马强, 卫泽斌, 吴启堂. 化学淋洗联合电动技术修复重金属污染土壤的效果及其机制[J]. *环境科学*, 2023, 44(3): 1668-1677. MA Q, WEI Z B, WU Q T. Effectiveness and mechanisms of chemical leaching combined with electrokinetic technology on the remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Environmental Sciences*, 2023, 44(3): 1668-1677.
- [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. LI G D, ZHANG Z W, JING P, et al. Leaching remediation of heavy metal contaminated fluvio-aquatic soil with tea-saponin[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(10): 231-235.
- [16] 吴烈善, 咸思雨, 孔德超, 等. 单宁酸与柠檬酸复合淋洗去除土壤中重金属Cd的研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(8): 178-181. WU L S, XIAN S Y, KONG D C, et al. Remediation of Cd polluted soil by co-leaching of tannic acid and citric acid[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(8): 178-181.
- [17] YANG S, LI Y, SI S, et al. Feasibility of a combined solubilization and eluent drainage system to remove Cd and Cu from agricultural soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 150733.
- [18] 张桐, 张展华, 胡杰华, 等. 淋洗技术在土壤污染修复中的应用与挑战[J]. *环境化学*, 2022, 41(11): 3599-3612. ZHANG T, ZHANG Z H, HU J H, et al. Application and challenge of washing technology in soil pollution remediation[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(11): 3599-3612.
- [19] 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 等. 复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节[J]. *环境科学*, 2022, 43(2): 1023-1030. CAO K K, ZHANG S S, HU X Y, et al. Effect of composite leaching on cadmium removal efficiency in plow layer soil of agricultural land and its functional regulation[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(2): 1023-1030.
- [20] 卫泽斌, 郭晓方, 吴启堂. 化学淋洗和深层土壤固定联合技术修复重金属污染土壤[J]. *农业环境科学学报* 2010, 29(2): 407-408. WEI Z B, GUO X F, WU Q T. Remediation of heavy metals contaminated soils by combined technology of chemical washing and fixation in deep soil layer[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(2): 407-408.
- [21] WANG Z Z, WANG H B, WANG H J, et al. Effect of soil washing on heavy metal removal and soil quality: a two-sided coin[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 203: 110981.
- [22] GUO X F, CHEN C, WU Q T, et al. Field experiments to assess the remediation efficiency of metal-contaminated soil by flushing with ferric chloride followed by applying amendments[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 868: 161592.
- [23] 姚苹, 郭欣, 王亚婷, 等. 柠檬酸强化低浓度EDTA对成都平原农田土壤铅和镉的淋洗效率[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(3): 448-455. YAO P, GUO X, WANG Y T, et al. Study on leaching of lead and cadmium in farmland soils by citric acid-enhanced low concentration EDTA in the Chengdu Plain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 448-455.

(责任编辑:李丹)