

# 有机酸对污染土壤中铜和镉的浸提效果

王淑君, 胡红青, 李 珍, 陈懋惋, 陈国国

(华中农业大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:**以采自湖北省大冶矿区长乐山的 4 种土壤为供试材料,研究了柠檬酸、酒石酸和 EDTA 在不同浓度、浸提时间和加入电解质等因素影响下对土壤中铜和镉的浸提效果。结果表明,有机酸对土壤中铜和镉的浸提量随有机酸浓度的增加而增加,但增幅与有机酸的种类有关。土壤中铜浸提 30 min,镉浸提 1 h 可接近平衡。在柠檬酸处理中,加入电解质对铜和镉的浸提起抑制作用。

**关键词:**土壤;浸提条件;铜;镉;柠檬酸;酒石酸;EDTA

**中图分类号:**X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)04-1627-06

## Cu and Cd Extraction from Contaminated Soils by Organic Ligands

WANG Shu-jun, HU Hong-qing, LI Zhen, CHEN Su-wan, CHEN Guo-guo

(College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Chelation-induced phytoremediation technology which can enhance plants to absorb heavy metals is paid more attention. It is significant to apply this technique on remediation of heavy metals in contaminated soil. Four soils from the mining area of Daye, Hubei province were collected to investigate the extraction effect of three organic ligands (citric acid, tartaric acid and EDTA) on copper and cadmium from these soils, based on the conditions of different concentrations, extraction time and electrolyte addition. The results showed that the extraction amount of copper and cadmium related to the types and concentrations of the organic ligands and increased with the increasing concentration of the organic ligands. The extraction reached equilibrium for Cu in 30 min and for Cd in 1 hour. The addition of electrolyte to the citric acid treatment in the soils could decrease the amounts of extracted Cu and Cd.

**Keywords:** soil; extract conditon; copper; cadmium; citric acid; tartaric acid; EDTA

由于工业“三废”的排放、矿山开采和冶炼等的影响,土壤重金属污染问题日益突出,修复重金属污染土壤已引起国内外的广泛重视。在众多的土壤修复技术中,植物修复技术脱颖而出。与其他技术相比,具有投资少、不破坏场地结构、不引起地下水二次污染等优点<sup>[1]</sup>,显示出良好的生态经济和社会效益,具有广阔的应用前景。目前植物修复已衍生出多个分支研究领域,例如螯合诱导修复、植物转化修复、植物刺激或根际强化生物降解修复等<sup>[2]</sup>。

螯合诱导修复技术已被应用于金属污染土壤的植物修复或植物采矿中<sup>[3]</sup>。目前常用的螯合剂主要有

两种类型:人工合成螯合剂,如 EDTA、DTPA 等;天然螯合剂,主要是一些低分子有机酸,如柠檬酸、酒石酸等。人工合成螯合剂因具有较强的活化能力而被广泛应用,天然螯合剂在植物修复中的应用较少,其络合能力较弱,但更易降解,使用更安全<sup>[4]</sup>。

Michael 等<sup>[5]</sup>认为,尽管人造螯合剂已经在提高土壤重金属的萃取上表现出正效应,但在萃取金属时是非选择性的,而且生物降解能力差,甚至在很低的浓度下可严重地减少植物的生长。而根系分泌的有机物如低分子量有机酸,可影响有毒离子的溶解性而显得格外重要。

基于螯合诱导植物修复技术上有关螯合剂选择和提取条件上的一些争论,本文从不同螯合剂和浸提条件方面研究了柠檬酸、酒石酸和 EDTA 在不同浓度、浸提时间和加入电解质条件下对土壤中铜和镉的

收稿日期:2007-07-29

基金课题:科技部“863”计划(2007AA10Z408),教育部留学回国科研启动基金

作者简介:王淑君(1985—),江苏大丰人,学士。

通讯作者:胡红青 E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn

浸提效果,以期为整合诱导植物修复技术治理土壤重金属污染提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤采自湖北省大冶市长乐山矿区表层(0~20 cm),基本理化性质见表 1。土壤经风干,过 0.2 mm 筛备用。供试 Na<sub>2</sub>EDTA、柠檬酸、酒石酸等均为分析纯试剂,水均为去离子水。

### 1.2 试验设计

#### 1.2.1 不同浓度有机酸的浸提效果

称供试土壤各 2.00 g 于 50 mL 离心管中,分别加 10 mL 浓度为 0、0.5、2、10、20 mmol·L<sup>-1</sup>,pH 为 5.5 的柠檬酸、酒石酸、EDTA 系列溶液,室温下振荡 1 h,在 3 000 r·min<sup>-1</sup> 下离心 5 min,上清液用中速定量滤纸过滤,滤液用原子吸收光谱测定铜、镉含量。

#### 1.2.2 浸提时间的影响

称供试土壤各 2.00 g 于 50 mL 离心管中,加 10

mL 浓度 10 mmol·L<sup>-1</sup>,pH 调为 5.5 的柠檬酸、酒石酸、EDTA 溶液,室温下分别振荡 5 min~4 h,立即离心 5 min(3 000 r·min<sup>-1</sup>),上清液再用中速定量滤纸过滤,滤液中重金属浓度用原子吸收光谱测定铜、镉含量。

#### 1.2.3 不同电解质加入的影响

称供试土壤各 2.00 g 于 50 mL 离心管中,加 10 mL pH 为 5.5,含 10 mmol·L<sup>-1</sup> 有机酸(柠檬酸、酒石酸和 EDTA)和 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 电解质(KCl、KNO<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)的混合液,空白中只含 10 mmol·L<sup>-1</sup> 有机酸溶液而不含电解质,室温下振荡 1 h,离心 5 min(3 000 r·min<sup>-1</sup>),上清液再用中速定量滤纸过滤,滤液用原子吸收光谱测定铜、镉含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同浓度有机酸对铜浸提量的影响

由表 2 可见,有机酸浓度为 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 时,酒石酸和柠檬酸对 4 号土铜的浸提量分别是 7.03 mg·kg<sup>-1</sup> 和 9.87 mg·kg<sup>-1</sup>,而 EDTA 则是 81.1 mg·kg<sup>-1</sup>,为酒

表 1 供试土壤的理化性质  
Table 1 Physicochemical properties of soils examined

| 土壤编号 | 采样点 | pH(H <sub>2</sub> O) | <0.002 mm 颗粒/% | 有机质/g·kg <sup>-1</sup> | CEC/cmol·kg <sup>-1</sup> | 总 Cu/mg·kg <sup>-1</sup> | 总 Cd/mg·kg <sup>-1</sup> |
|------|-----|----------------------|----------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1    | 铜矿区 | 7.02                 | 7.3            | 40.43                  | 22.98                     | 2 115.5                  | 3.82                     |
| 2    | 铁矿区 | 7.77                 | 12             | 32.15                  | 48.90                     | 2 902.7                  | 4.83                     |
| 3    | 煤矿区 | 7.87                 | 13.8           | 39.34                  | 16.55                     | 1 102.1                  | 2.01                     |
| 4    | 铅矿区 | 6.49                 | 25.3           | 32.45                  | 18.48                     | 540.9                    | 12.48                    |

注:土壤 pH 采用 1:2.5 土水比,pH 计测定;质地采用吸管法测定;有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法测定;CEC 采用乙酸铵交换法;全量铜、镉采用王水-高氯酸消煮-原子吸收光谱法。

表 2 不同浓度有机酸条件下铜的浸提量(mg·kg<sup>-1</sup>)  
Table 2 Extraction of Cu by organic acids with different concentrations from contaminated soils

| 螯合剂浓度/mmol·L <sup>-1</sup> |      | 0            | 0.5         | 2            | 10           | 20           |
|----------------------------|------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| 1号土                        | 酒石酸  | 0.15 (0.053) | 7.83(0.214) | 8.34(0.080)  | 11.9(0.053)  | 15.9(0.401)  |
|                            | 柠檬酸  | 0.15 (0.053) | 10.6(1.203) | 19.3(2.405)  | 76.3(2.574)  | 100.1(0.919) |
|                            | EDTA | 0.15 (0.053) | 80.8(0.184) | 102.8(0.368) | 105.5(0.919) | 105.6(0.368) |
| 2号土                        | 酒石酸  | 7.26 (0.160) | 7.85(0.027) | 8.55(0)      | 9.34(0.053)  | 10.4(0.080)  |
|                            | 柠檬酸  | 7.26(0.160)  | 8.74(0.481) | 14.2(0.294)  | 69.0(1.471)  | 93.3(0.552)  |
|                            | EDTA | 7.26 (0.160) | 74.4(0.515) | 101.6(0.184) | 105.3(0.184) | 107.5(1.103) |
| 3号土                        | 酒石酸  | 2.77 (0.481) | 3.27(0.080) | 4.94(0.080)  | 6.43(0.160)  | 7.85(0.722)  |
|                            | 柠檬酸  | 2.77(0.481)  | 4.75(0.187) | 7.89(0.134)  | 53.0(0.184)  | 69.9(0.533)  |
|                            | EDTA | 2.77(0.481)  | 63.9(0.386) | 99.0(1.287)  | 105.1(0.184) | 105.8(0.368) |
| 4号土                        | 酒石酸  | 5.50(0.027)  | 7.03(0)     | 9.02(1.578)  | 11.9(0)      | 14.6(0.802)  |
|                            | 柠檬酸  | 5.50(0.027)  | 9.87(0.348) | 21.7(1.203)  | 90.2(0.552)  | 91.7(0.497)  |
|                            | EDTA | 5.50(0.027)  | 81.1(1.655) | 100.1(0.184) | 106.6(0.184) | 106.9(0.736) |

注:括号中数据为 3 次重复的标准差(下同)。

Values in the brackets are SD of three replicates (the same below).

石酸的 11.6 倍、柠檬酸的 8.2 倍。有机配体浓度为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,酒石酸对铜的浸提量稍有增加,但增幅仅  $4.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,而柠檬酸则增幅很大,增加了  $80.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,但柠檬酸与 EDTA 相比,对铜的浸提量仍低  $16.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在浓度为  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,酒石酸对铜的浸提量仍最低,与低浓度时相比的增幅很小;柠檬酸对铜的浸提量与 EDTA 的差距继续缩小,两者相差  $15.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。显然,随着加入有机酸浓度增大到  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,柠檬酸和 EDTA 对土壤铜的浸提量渐渐相近。对其他土样而言,也存在相似趋势。

有机酸浓度为  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,酒石酸、柠檬酸、EDTA 对 2 号土铜的浸提量分别为 8.55、14.2 和  $101.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,在相同浓度时,酒石酸对铜的浸提量低于柠檬酸和 EDTA 的浸提量。随着浓度增大,酒石酸对铜的浸提量增幅很小,柠檬酸对铜的浸提量则增加迅速。当 EDTA 浓度大于  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,对铜的浸提量增幅趋小,如 3 号土中当 EDTA 的浓度从  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,对铜的浸提量仅增加  $0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在同一浓度条件下,EDTA 对铜的浸提量最高,柠檬酸次之,酒石酸最小。从表中还可以看出,当浓度小于  $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,酒石酸和柠檬酸对土壤中铜的浸提量相当;当浓度大于  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,柠檬酸比酒石酸浸提的铜要高得多。

以螯合剂提取出的金属量占土壤中该元素总量的百分率表示浸提率(表 3)。由表 3 可以看出,随着有机螯合剂浓度的增加,对铜的平均浸提率都增加,但始终低于 10%。

表 3 不同浓度螯合剂对 4 种土壤中铜的平均浸提率(%)

Table 3 Mean extraction rates of Cu by the chelating reagents of different concentrations from 4 soils

| 浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0    | 0.5  | 2    | 10   | 20   |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 酒石酸                                   | 0.38 | 0.59 | 0.83 | 0.78 | 1.13 |
| 柠檬酸                                   | 0.38 | 0.73 | 1.53 | 6.86 | 7.81 |
| EDTA                                  | 0.38 | 6.79 | 8.99 | 9.48 | 9.50 |

## 2.2 不同浓度的柠檬酸和 EDTA 对镉浸提率的影响

表 4 为不同浓度柠檬酸和 EDTA 对 3 号土和 4 号土中镉的浸提率。可以看出,随着柠檬酸和 EDTA 浓度的增加,对镉的浸提率增加。在相同浓度下,EDTA 对镉的浸提率比柠檬酸高得多,如 3 号土中当浓度为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,EDTA 对镉的浸提率是柠檬酸的 7.6 倍。与铜不同的是,当浓度为  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 4 柠檬酸、EDTA 对两种土壤中镉的浸提率(%)

Table 4 Extraction rates of Cd by citric acid and EDTA from 2 soil samples

| 浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 3号土         |              | 4号土          |              |
|---------------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
|                                       | 柠檬酸         | EDTA         | 柠檬酸          | EDTA         |
| 0                                     | 3.55(0.019) | 3.55(0.019)  | 0(0)         | 0(0)         |
| 0.5                                   | 4.22(0.025) | 28.66(0.040) | 0.36(0.032)  | 39.03(0.128) |
| 2                                     | 4.88(0.057) | 40.76(0)     | 1.76(0.240)  | 48.23(0.008) |
| 10                                    | 6.44(0.013) | 48.65(0)     | 21.3(0.024)  | 55.58(0.008) |
| 20                                    | 7.55(0.019) | 57.66(0.032) | 29.96(0.592) | 58.12(0.168) |

时,3 号土中柠檬酸对镉的浸提率是 7.55%,EDTA 则是 57.66%,两者相差显著,即 EDTA 在提取土壤镉时有明显优势。

## 2.3 浸提时间对铜和镉浸提量的影响

图 1 是柠檬酸、酒石酸、EDTA 对 4 种土壤中铜的浸提量随浸提时间的变化曲线。可以看出,随着浸提时间延长,3 种有机酸提取铜的量均呈增加趋势。酒石酸提取铜的量随时间变化增加不明显,如 1 号土当浸提时间从 5 min 延长到 30 min 时,对铜的浸提量仅增加  $2.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。浸提时间从 5~10 min,柠檬酸和 EDTA 对铜的浸提量相近;从 10~30 min,柠檬酸和 EDTA 对铜的浸提量均迅速增加,EDTA 增加的速率大于柠檬酸,如柠檬酸对 3 号土铜的浸提量增加了  $28.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,而 EDTA 则增加了  $72.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;从 30 min~4 h,柠檬酸和 EDTA 对铜的浸提量曲线基本稳定,增幅很小,如 3 号土,柠檬酸和 EDTA 对铜的浸提量仅分别增加  $0.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $4.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此,柠檬酸和 EDTA 浸提土壤中铜的浸提时间至少为 30 min 时,才接近平衡。

图 2 是不同浸提时间下柠檬酸和 EDTA 对 1 号土和 4 号土镉浸提量的变化曲线。可以看出,随着浸提时间延长,柠檬酸和 EDTA 提取镉的量呈增加趋势。浸提时间从 5 min~1 h,柠檬酸和 EDTA 对镉的浸提量增加显著,而从 1 h~4 h,柠檬酸和 EDTA 对镉的浸提量增加很少。如 4 号土,当浸提时间从 5 min 延长到 1 h,柠檬酸对镉浸提量增加  $0.47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,EDTA 增加  $0.68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,而当浸提时间从 1 h 延长到 4 h,柠檬酸和 EDTA 对镉浸提量只增加  $0.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。还可发现,从一开始,柠檬酸对镉的浸提量就比 EDTA 低很多,如 1 号土在浸提 10 min 时,柠檬酸对镉的浸提量比 EDTA 低  $2.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此,用柠檬酸和 EDTA 提取土壤中镉的浸提时间至少为 1 h,才接近平衡。

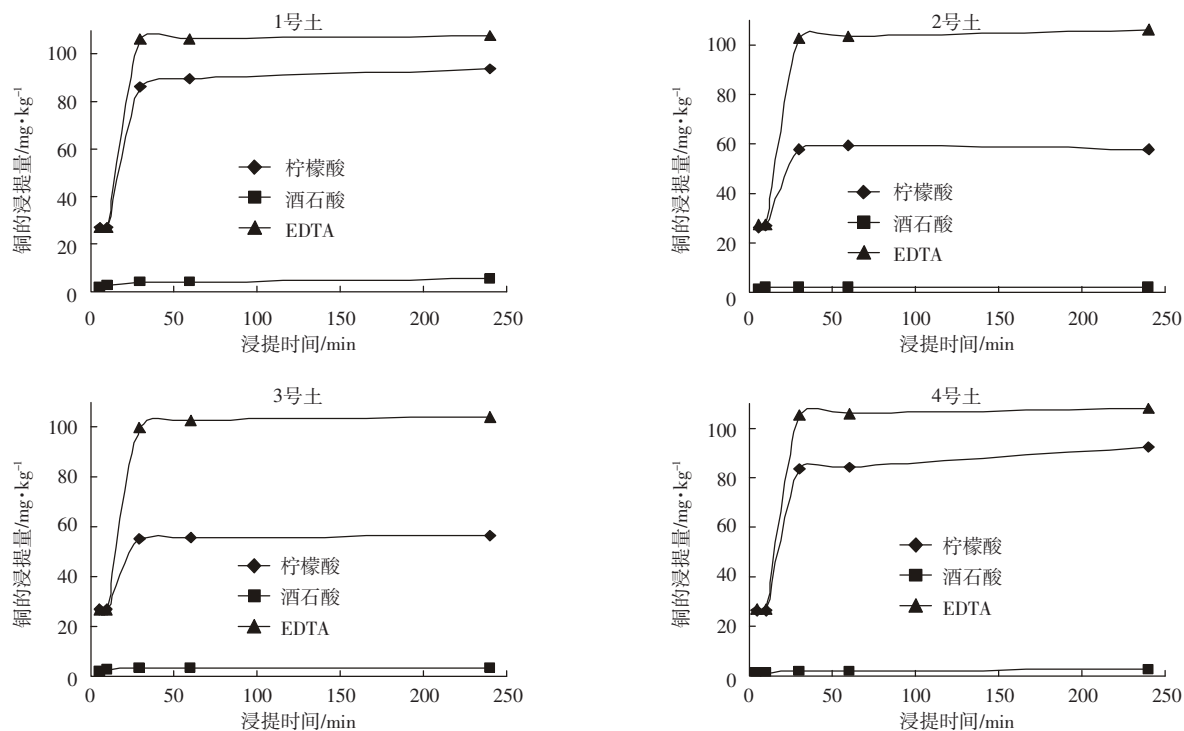


图1 不同浸提时间下3种有机酸对4种土壤中铜的浸提量

Figure 1 Extraction of Cu by organic ligands at different extracting time from 4 soil samples

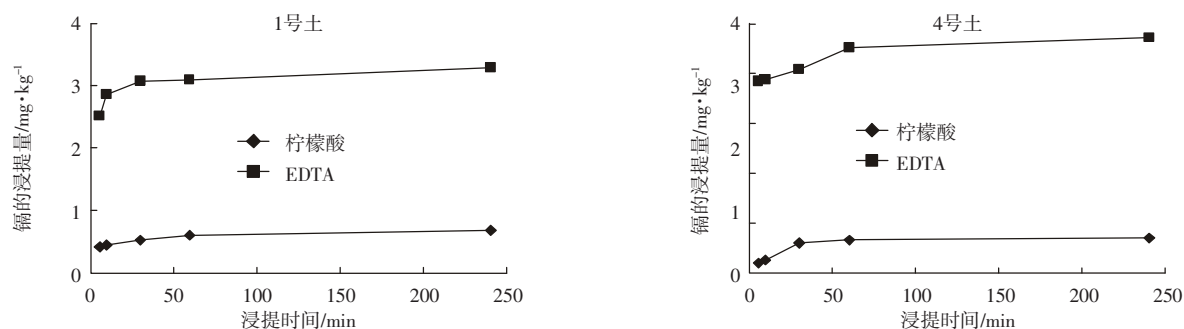


图2 不同浸提时间下柠檬酸和EDTA对1号土和4号土中镉的浸提量

Figure 2 Extraction of Cd by citric acid and EDTA at different extracting time from 2 soil samples

## 2.4 加入电解质对有机酸浸提铜、镉的影响

表5是存在不同电解质(KCl、KNO<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)时,3种有机酸对供试土壤中铜的浸提率。结果表明,4种土壤的柠檬酸处理对铜的浸提率均表现为:空白>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>>KCl>KNO<sub>3</sub>>CaCl<sub>2</sub>,即供试电解质可在一定程度减低柠檬酸对铜的浸提量。而比较4种土壤的酒石酸和EDTA处理,则结果明显不同。例如,2号土的酒石酸处理对铜的浸提率是CaCl<sub>2</sub>>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>>KNO<sub>3</sub>>空白>KCl,3号土酒石酸处理对铜的浸提率是KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>>KNO<sub>3</sub>=KCl>CaCl<sub>2</sub>=空白。

表6是存在不同电解质时柠檬酸和EDTA对1

号土和4号土中镉的浸提量。可以看出,这两种土壤经柠檬酸处理对镉的浸提量呈现一致的结果:空白>CaCl<sub>2</sub>>KCl>KNO<sub>3</sub>>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>;而比较两种土壤的EDTA处理,则顺序有所不同。

因此,在土壤加入柠檬酸处理中,电解质对铜和镉的浸提都起抑制作用。这几种电解质抑制作用的强弱在浸提铜时是:CaCl<sub>2</sub>>KNO<sub>3</sub>>KCl>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>;浸提镉时是:KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>>KNO<sub>3</sub>>KCl>CaCl<sub>2</sub>。

## 3 讨论

柠檬酸是三元酸,比二元羧酸络合铜离子能力



表 5 不同电解质存在时有机酸对 4 种土壤中铜的浸提率(%)

Table 5 Extraction rate of Cu by organic acid from 4 soils in the presence of different electrolytes

| 项目   |      | 空白           | KCl          | KNO <sub>3</sub> | CaCl <sub>2</sub> | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> |
|------|------|--------------|--------------|------------------|-------------------|---------------------------------|
| 1 号土 | 柠檬酸  | 5.38(1.895)  | 4.37(2.412)  | 3.52(0.638)      | 3.44(2.929)       | 5.22(1.723)                     |
|      | 酒石酸  | 0.69(1.551)  | 0.35(0.517)  | 0.51(0.448)      | 0.67(0.689)       | 0.66(0)                         |
|      | EDTA | 17.55(2.584) | 16.32(0.292) | 16.75(3.015)     | 15.51(3.274)      | 16.32(3.446)                    |
| 2 号土 | 柠檬酸  | 2.61(0.586)  | 2.50(1.378)  | 2.47(3.791)      | 1.96(2.240)       | 2.59(2.929)                     |
|      | 酒石酸  | 0.45(1.034)  | 0.28(0.517)  | 0.46(1.551)      | 0.67(1.172)       | 0.64(3.446)                     |
|      | EDTA | 8.39(0.603)  | 8.97(1.637)  | 8.13(1.292)      | 9.54(2.068)       | 12.94(3.274)                    |
| 3 号土 | 柠檬酸  | 6.55(3.791)  | 4.77(2.240)  | 3.94(0.793)      | 3.15(1.034)       | 5.69(0.482)                     |
|      | 酒石酸  | 0.40(0.620)  | 0.85(2.068)  | 0.85(0.620)      | 0.40(1.034)       | 1.02(3.791)                     |
|      | EDTA | 14.51(0.862) | 16.01(1.464) | 12.97(1.723)     | 14.07(1.723)      | 28.28(0.439)                    |
| 4 号土 | 柠檬酸  | 21.12(1.206) | 14.61(1.034) | 10.35(1.895)     | 9.92(3.446)       | 16.82(0.689)                    |
|      | 酒石酸  | 2.47(0.861)  | 1.95(1.034)  | 1.48(0.172)      | 2.72(0.793)       | 2.36(0.345)                     |
|      | EDTA | 47.26(0.948) | 42.53(1.292) | 40.50(1.637)     | 35.66(3.446)      | 39.26(1.723)                    |

表 6 不同电解质存在时柠檬酸和 EDTA 对 1 号土和 4 号土中镉的浸提量(mg·kg<sup>-1</sup>)

Table 6 Extraction of Cd by citric acid and EDTA from soils 1 and 4 in the presence of different electrolytes

| 项目  |      | 空白          | KCl         | KNO <sub>3</sub> | CaCl <sub>2</sub> | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> |
|-----|------|-------------|-------------|------------------|-------------------|---------------------------------|
| 1号土 | 柠檬酸  | 0.93(0.022) | 0.68(0.022) | 0.58(0.087)      | 0.76(0.130)       | 0.18(0)                         |
|     | EDTA | 3.81(0.152) | 3.78(0.499) | 3.43(0.867)      | 3.3(0.390)        | 3.55(0.347)                     |
| 4号土 | 柠檬酸  | 2.68(0.065) | 2.29(0.043) | 1.54(0.238)      | 2.66(0)           | 1.42(0.022)                     |
|     | EDTA | 5.85(0.130) | 5.28(0.542) | 5.24(0.043)      | 5.88(0.087)       | 5.71(0.715)                     |

强,可使更多的铜由土壤固相进入液相,同时络合也更牢固<sup>[6]</sup>,柠檬酸不但可减弱金属离子的专性吸附,也可减弱金属离子的电性吸附<sup>[7]</sup>。实验结果表明,相同浓度的柠檬酸加入土壤后对铜的浸提量均比酒石酸的高(见表 2)。吴龙华等<sup>[8]</sup>通过吸附-解吸试验,发现外加 EDTA 可明显降低土壤对铜的吸附率,且 EDTA 对土壤铜有很强的溶解释放能力。随着加入 EDTA 浓度的增大,浸出液中铜的浓度迅速增大,但增率逐渐减小,本试验结果与此相符。

浸提时间对提取重金属量影响较小,浸提液与土壤中的 Cu、Cd 在较短时间就可达到吸附交换平衡<sup>[9,10]</sup>。本试验结果与此一致,尤其是 Cu 浸提 30 min 即可接近平衡。

用柠檬酸来提取土壤中铜和镉时,加入电解质对浸提起抑制作用。已有研究表明,低分子量有机酸可以比无机盐释放更多的重金属,这是由有机酸配合体结合金属时复杂的稳定性调节的<sup>[11]</sup>。加入的电解质可能与有机酸结合成有机酸盐,从而减少有机酸与土壤重金属结合,导致加入电解质后,柠檬酸对铜和镉的浸提量都下降。

有机酸能够通过螯合作用而使土壤固态重金属释放出来,增加其移动性<sup>[12]</sup>,影响土壤对重金属的吸附,因而,其对重金属的环境行为影响深刻<sup>[13]</sup>。它广泛存在于植物体内和根际环境中,作为金属元素的配基与之形成稳定的复合体,将离子态的金属转变成低毒或无毒的螯合态,参与金属的吸收、运输、贮存和解毒等生理代谢过程<sup>[14]</sup>。也有学者认为,对有机酸而言,真正起释放作用的是 H<sup>+</sup>, -COOH 作用可能在于络合溶液中的金属离子,使其不易回到土壤固相中<sup>[15]</sup>。研究发现<sup>[16]</sup>,有机酸能有条件地提高被土壤有机质和粘土矿物吸收的重金属的生物利用度,这一作用与土壤溶液中的有机配体浓度、pH 值、离子浓度等有关。

重金属污染的土体上,EDTA 作为螯合剂可与多种重金属离子发生结合反应,促进富集植物的吸收。然而 EDTA 诱导作用的潜在环境风险必须予以考虑,主要表现在土壤元素淋失与水质污染,螯合物残留与挥发和植物金属胁迫等方面<sup>[2]</sup>。

柠檬酸与 EDTA 的浓度均为 20 mmol·L<sup>-1</sup> 时,它们对 1、2、4 号土 Cu 的浸提量近似相等,表明对铜污染土壤的螯合诱导修复可以用柠檬酸替代 EDTA。

但对 3、4 号土 Cd 的浸提量则为柠檬酸显著低于 EDTA,因而,在选择有机螯合剂诱导土壤修复时还必须考虑重金属类型、土壤因素等。

#### 4 结论

(1)随着酒石酸、柠檬酸和 EDTA 的浓度从 0 增加到  $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 它们对土壤中铜的浸提量也逐渐增加,增幅与螯合剂种类有关;在相同的浓度下,对铜的浸提量大小排序为:EDTA>柠檬酸>酒石酸。柠檬酸和 EDTA 对镉的浸提率随浓度的增加而增加,EDTA 在提取土壤中镉时有显著优势。

(2)浸提时间对螯合剂提取土壤中重金属有影响。柠檬酸和 EDTA 对土壤中铜的浸提时间至少为 30 min,对土壤中镉的浸提时间至少为 1 h,才可接近平衡。

(3)加入电解质对柠檬酸浸提铜和镉起抑制作用。浸提铜时抑制作用由强到弱依次是: $\text{CaCl}_2>\text{KNO}_3>\text{KCl}>\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;浸提镉时是  $\text{KH}_2\text{PO}_4>\text{KNO}_3>\text{KCl}>\text{CaCl}_2$ 。

#### 参考文献:

- [1] 周启星,宋玉芳.植物修复的技术内涵与展望[J].安全与环境学报,2001,1(3):48-53.
- [2] 骆永明.强化植物修复的螯合诱导技术及其环境风险[J].土壤,2000,2:57-61.
- [3] Brooks R R. Plants the Hyperaccumulate Heavy Metals[M]. CAB International, Wallingford, 1998, 47-49.
- [4] 李玉红,宗良纲,黄耀.螯合剂在污染土壤植物修复中的应用[J].土壤与环境,2002,11(3):303-306.
- [5] Michael W H E, Mathias E, Andreas S. Evaluation of the effect of small organic acids on phytoextraction of Cu and Pb from soil with tobacco *Nicotiana tabacum* [J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 996-1004.
- [6] 张玉秀,柴团耀.植物耐重金属机理的研究进展[J].植物学报,1999,41(5):453-457.
- [7] 杨亚提,张一平.土壤胶体表面吸附态铜的释放动力学特征[J].土壤与环境,2001,10(3):181-184.
- [8] 吴龙华,骆永明,黄焕忠.铜污染土壤修复的有机调控研究 I. 水溶性有机物和 EDTA 对污染红壤中铜的释放作用 [J]. 土壤,2000,32(2):62-66.
- [9] Thomash C. Cd soil sorption at low concentrations: I. effect of time, cadmium load, pH, and calcium[J]. *Water, Air & Soil pollution*, 1984, 21: 105-1141.
- [10] Combs S M. The effects of extraction techniques on Cd/ Cu/ Ni and Zn extraction from dredged materials and correlations with plant metal uptake[J]. *Comm. Soil Sci & Plant Anal*, 1982, 13 (2): 87-96.
- [11] Fei Q, Xiao Q S, Bei W. Effects of low-molecular weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd and Pb from soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 253-263.
- [12] Fischer F, Bipp H P. Removal of heavy metals from soil components and soils by natural chelating agents II. Soil extraction by sugar acids [J]. *Water, Air Soil Pollution*, 2002, 138: 271-288.
- [13] 张维碟,林琦,陈英旭.不同铜形态在土壤-植物系统中的可利用性及其活性诱导[J].环境科学学报,2003,23(3):376-381.
- [14] 倪才英,田光明,骆永明,等.有机化合物和硝酸溶液对复合污染土壤中 Cu、Zn、Pb 释放的影响[J].土壤学报,2002,20(2):57-62.
- [15] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere- A critical review[J]. *Plant Soil*, 1998, 205: 25-44.
- [16] Gao Y Z, He J Z, Ling W T, et al. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils[J]. *Environ Inte*, 2003, 29: 613-618.