

三种无机萃取剂去除土壤中 Pb Cd 的条件研究

肖锦华^{1,2}, 曾 敏¹, 周 航^{1,2}, 廖柏寒¹

(1.中南林业科技大学生物技术开放性中心实验室, 湖南 长沙 410004; 2.中南林业科技大学林学院, 湖南 长沙 410004)

摘 要:通过对重金属污染土壤的萃取实验,比较了 HCl、Na₂S₂O₃、CaCl₂ 3 种常用无机萃取剂对重金属 Pb 和 Cd 的萃取效果,并通过改变萃取条件(萃取剂浓度、时间、固液比、萃取次数和温度),以期找到各种萃取剂达到最大萃取效率时所需的萃取条件。结果表明,萃取剂浓度对于萃取效率的影响最大,随着浓度的提高,3 种萃取剂对 Pb、Cd 的去除作用增强;固液比和萃取次数对 Pb、Cd 的去除率也有较大的影响;时间对两金属的去除率也有一定的影响,但在本实验条件下,达到萃取平衡所需时间很短;温度对萃取效率的影响很小。本实验中,HCl 去除 Pb、Cd 的能力远远大于其他两种萃取剂。对 Cd 进行萃取时,需增加萃取次数才能达到较好的萃取效果。

关键词:土壤;重金属;萃取;HCl;Na₂S₂O₃;CaCl₂

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)10-2080-05

Extraction Conditions for Pb and Cd Removal from a Heavy Metal Contaminated Soil by Using Three Inorganic Extractants

XIAO Jin-hua^{1,2}, ZENG Min¹, ZHOU Hang^{1,2}, LIAO Bo-han¹

(1.Biotechnology Core Facilities, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2.College of Forestry, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: In order to investigate removal efficiency of soil Pb and Cd by using three common extractants, such as HCl, Na₂S₂O₃ and CaCl₂, an extraction experiment was conducted in a soil which had been contaminated by heavy metals. Extraction conditions, including extractant concentration, extracting time length, solid-liquid ratios, times of extracting and temperature, were changed to get the condition combinations which the maximum extraction rate was reached for three extractants. The results showed that extractant concentration was the most important influential factor. With increase in extractant concentration, removal efficiency of soil Pb and Cd increased significantly. Solid-liquid ratio and times of extraction also had a great impact on removal efficiency of Pb and Cd. Extracting time length could affect removal efficiency of the two metals; in this experiment, however, the time length of reaching extraction equilibrium was very short. Temperature had little impact on removal of Pb and Cd. For all three extractants, the extraction condition combinations for removal of soil Pb and Cd in this experiment were as follows: extractant concentration was 100 mmol·L⁻¹, temperature was 30 °C, extracting time was 1 h, solid-liquid ratio was 1:10, and times of extraction were two or three times consecutively. In the experiment, HCl was much more effective than the other two extractants. The removal efficiencies of HCl for soil Pb and Cd were 53.6% and 83.2%, respectively, under the conditions described above. For Cd, increasing extracting times could have a higher removal efficiency.

Keywords: soil; heavy metal; extraction; HCl; Na₂S₂O₃; CaCl₂

土壤中的重金属具有残留时间长、隐蔽性强、毒性大等特点,并且可能经作物吸收后进入食物链,或

者通过某些迁移方式进入到水中,从而威胁人类的健康与其他动物的繁衍生息^[1]。重金属污染的来源主要有采矿、冶炼、电镀、化工等工业“三废”的排放以及污水灌溉、污泥农用、农药和化肥的不合理施用等,其中工矿地区重金属污染主要由采矿和冶炼中的废水、废渣及降尘所造成,这在中国南方地区表现尤为突出。由于这些废水、废渣及降尘未经处理直接排放,造成采矿区和冶炼区周围农业生态环境受到破坏和污染,

收稿日期:2008-02-23

基金项目:国家自然科学基金项目(20677080);中南林业科技大学青年科学基金(2008004B);湖南省重点学科环境科学资助项目(2006180)

作者简介:肖锦华(1982—),女,天津人,硕士研究生,主要从事环境污染化学研究。E-mail: xiaojinhua121@163.com

通讯作者:廖柏寒 E-mail: liaobh1020@163.com

进而影响人们的身体健康和社会的持续发展。因此,治理土壤重金属污染一直是国内外瞩目的热点和难点研究课题^[2-3]。

近年来,国内外关于土壤重金属污染的研究主要集中在污染调查与分析、风险评价和污染治理三个方面^[3]。重金属污染土壤的治理归纳起来主要有物理措施、化学措施、生物和生态措施等途径^[4]。化学萃取被认为是一项高效的、能彻底地治理土壤重金属污染的技术。化学萃取是通过解吸和溶解作用把重金属从土壤的固相转移到液相的萃取剂中,从而达到去除土壤中重金属的目的^[5-8]。

关于重金属污染土壤的化学萃取,国内外学者进行了许多研究^[1,5-7],目前这些研究大多数是为了筛选和寻找治理污染土壤重金属更有效的萃取剂,然而在实际工作中,需要考虑所选萃取剂的效果影响及成本问题,因此研究萃取条件对萃取剂处理效果的影响是一个很重要的问题。本研究选择 3 种常用且成本较低的无机萃取剂,研究不同的萃取条件对土壤中重金属去除效果的影响,以期对化学萃取技术治理重金属污染土壤的实践工作提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为 Pb、Cd 复合污染土壤,采自湖南省郴州柿竹园铅锌矿区附近农田。土样风干后,粉碎过 2 mm 筛,混匀,保存待测。土壤的基本理化性质如表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

总 Pb/ mg·kg ⁻¹	总 Cd/ mg·kg ⁻¹	交换态 Pb/ mg·kg ⁻¹	交换态 Cd/ mg·kg ⁻¹	pH	CEC / cmol(+)·kg ⁻¹	有机质/ g·kg ⁻¹
524.6	6.83	56.19	1.21	6.17	8.71	15.23

1.2 实验方法及步骤

选用常见且经济的无机萃取剂(HCl、Na₂S₂O₃、CaCl₂)进行萃取实验,主要考虑的影响因素是浓度、萃取时间、固液比,温度及萃取次数。

准确称取土样,每份(5.00±0.005) g,分成 5 组,分别加入 50 mL 不同浓度的 HCl、Na₂S₂O₃、CaCl₂ 溶液,置于恒温振荡器上(25±0.5)℃振荡 4 h;振荡完成后,在 3 000 r·min⁻¹ 的转速下离心分离 15 min;取上层清液过 0.45 μm 微孔滤膜后,滤液中重金属离子用火焰原子吸收分光光度计测定。萃取剂浓度设置为 1.0、

2.0、5.0、10、20、50、100、200 mmol·L⁻¹,并以去离子水为对照;时间设置为 5、15、30、60、120、240、480、720、1 440 min;固液比设置为 1:2.5、1:5、1:10、1:15、1:20;温度设置为 20、25、30、35、40 ℃;萃取次数选定为 5 次,每次萃取完成后,离心取上层清液过 0.45 μm 微孔滤膜并测定滤液中重金属离子的浓度,再用同浓度同体积该种溶液萃取残留土样中的重金属,如此操作重复 5 次。所用试剂均为优级纯或分析纯。

1.3 样品测试方法

土壤阳离子交换量采用氯化钡-硫酸镁强迫交换法测定^[9],有机质含量采用高锰酸钾-滴定法测定^[9]。土壤 pH 值(土液比为 1:2.5)用酸度计(pH211 型)测定。交换态 Pb、Cd 用 1 mol·L⁻¹ 的 Mg(NO₃)₂ 提取,总 Pb、Cd 用王水-高氯酸消煮提取。重金属元素的浓度用原子吸收分光光度计(北京三雄,AA7002)测定。

2 结果与分析

2.1 萃取剂浓度对萃取效率的影响

由于该土壤中重金属交换态含量较低(见表 1),所以各种萃取剂的萃取效率均不是很高。由图 1 可知,萃取时间为 4 h 时,HCl 溶液萃取 Pb 和 Cd 的效果最好,其萃取量高于其他萃取剂,其次是 Na₂S₂O₃。当萃取剂浓度为 200 mmol·L⁻¹ 时,HCl、Na₂S₂O₃、CaCl₂ 对 Pb 的萃取率(指萃取剂萃取出的金属量占土壤中该金属总量的百分数)分别为 32.8%、18.7%、2.4%,对 Cd 的萃取率分别为 46.5%、37.2%、28.9%。对于 HCl、Na₂S₂O₃ 这 2 种有较好效果的萃取剂,其萃取率均随萃取剂浓度的提高而增加,浓度为 1~200 mmol·L⁻¹ 的这 2 种萃取剂对 Pb 的萃取率分别比对照(去离子水)高 0.015%~31.8%、0.02%~18.3%,对 Cd 的萃取率分别比对照高 3.6%~44.9%和 2.25%~36.35%。

在下一步的实验中,HCl、Na₂S₂O₃ 和 CaCl₂ 的浓度均选用 100 mmol·L⁻¹,这是因为:(1)在 3 种萃取剂的浓度从 1~100 mmol·L⁻¹ 的变化中,Pb 的萃取量随萃取剂浓度的提高几乎呈直线升高,当浓度为 200 mmol·L⁻¹ 时,这种变化有减慢的趋势;而对于 Cd,当萃取剂浓度超过 100 mmol·L⁻¹ 时,萃取量的变化几乎为 0;(2)萃取剂浓度过高,会对土壤的结构及理化性质造成破坏,尤其是盐酸,浓度不能太大,否则它会使土壤基质被溶解,这不仅破坏土壤,也使回收水的处理变得困难^[10]。

2.2 平衡时间对萃取效率的影响

由图 2 可知,3 种萃取剂对 Pb 和 Cd 的萃取在时

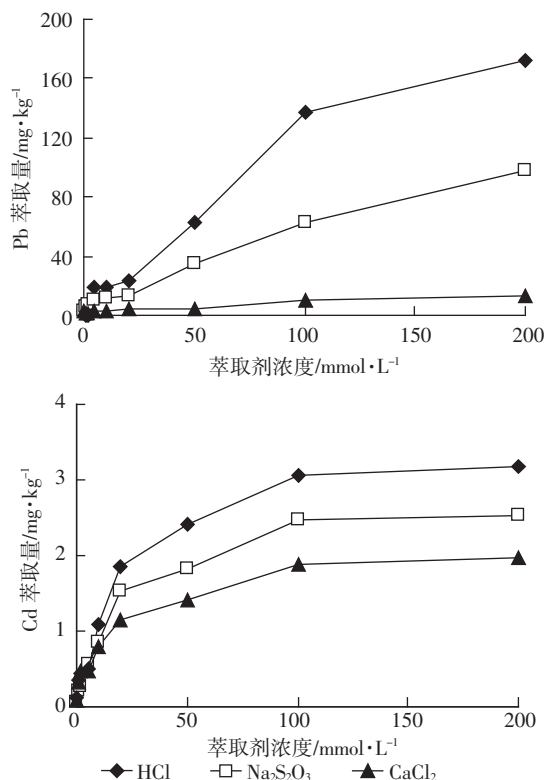


图1 萃取剂浓度对土样中的 Pb 和 Cd 去除量的影响

Figure 1 Effects of concentrations of extractants on removal quantities of Pb and Cd from the tested soil

间达到 1 h 后萃取效率已接近平衡,当振荡时间继续延长时,萃取量均无明显增加。其中 HCl 在萃取时间为 1 h 已达到较好的萃取效果,此时 HCl 对 Pb 和 Cd 的去除率分别为 26.7% 和 40.5%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对 Pb 和 Cd 的去除率分别为 11.3% 和 34.6%。随着时间的增加, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 萃取出的重金属量有所减少,这可能是由于随着振荡时间的延长, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 被氧化,部分硫离子从滤液中析出而影响了萃取效果。 CaCl_2 对 Pb 的萃取效果较低,而且受时间影响较小,萃取 Cd 时在 2 h 左右达到饱和,对 Pb 和 Cd 的萃取率分别为 1.3% 和 26.9%。综合考虑上述分析,在下一步的实验中,HCl 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的最佳萃取时间均选用 1 h, CaCl_2 选用 2 h。

2.3 固液比对萃取效率的影响

由图 3 可知,当固液比由 1:2.5 减小到 1:10 后,随着固液比的减小,无论是 Cd 还是 Pb,其提取量都明显提高。这是由于随固液比的增大,浸提剂用量增加,交换或络合能力增强,使土壤固相状态重金属离子解吸到液相状态。但当土液比小于 1:10 后,金属的萃取量增幅明显减小并基本达到平衡,这说明通过降低固液比来提高重金属萃取率不总是有效的。为了降

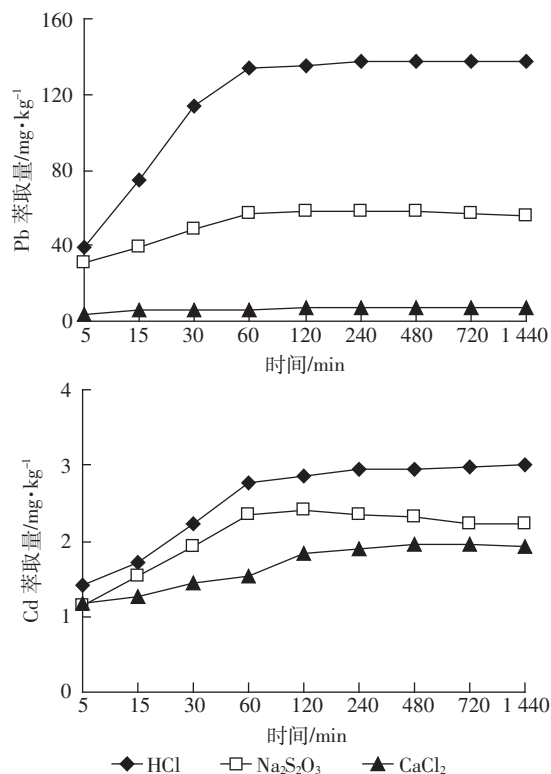


图2 时间对土样中的 Pb 和 Cd 去除量的影响

Figure 2 Effects of time on removal quantities of Pb and Cd from the tested soil

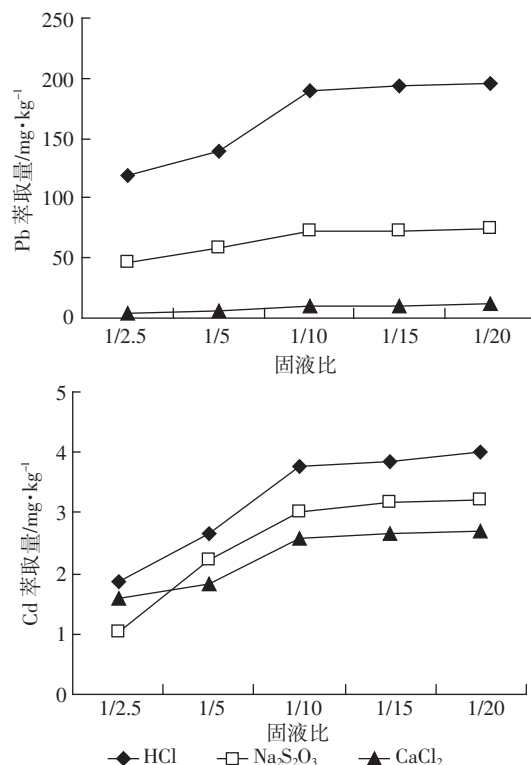


图3 固液比(M/V)对土样中的 Pb 和 Cd 去除量的影响

Figure 3 Effects of solid-liquid ratios on removal quantities of Pb and Cd from the tested soil

低操作成本,1:10的固液比较合适。

2.4 温度对萃取效率的影响

由图4可知,温度的变化对于Pb和Cd的萃取效果影响很小,尤其是Pb。随着温度的升高,Pb的萃取量在使用HCl为萃取剂时有一定的升高,而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 CaCl_2 对Pb的萃取量影响很小。对于Cd来说,三种萃取剂(HCl、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 CaCl_2)在温度达到30℃时的Cd萃取量接近最大值,去除率分别为55.1%、45.1%和40.3%。从图4可以看出,两种重金属萃取量的曲线变化虽小,但当温度由20℃上升到30℃时,仍可看出萃取量有一定上升;当温度大于30℃后,曲线趋近平衡。鉴于这个原因,再考虑实验的实际操作性,选用30℃作为下步骤中最佳的萃取温度。

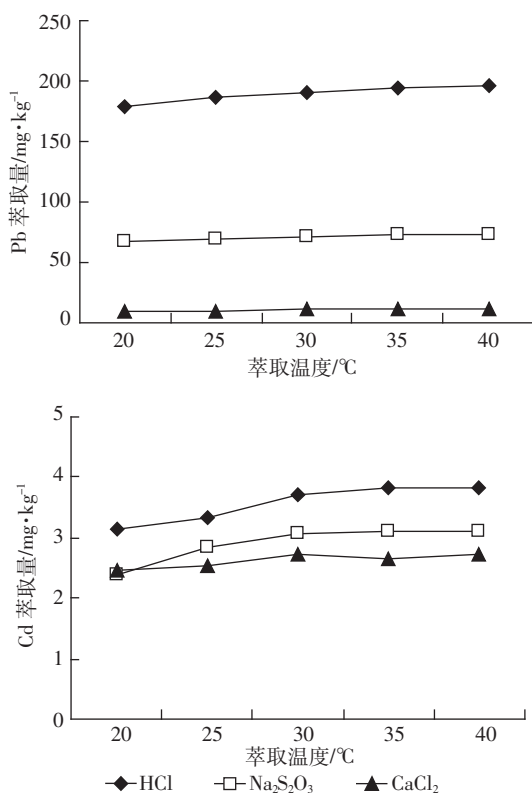


图4 温度对土样中的Pb和Cd去除量的影响

Figure 4 Effects of temperature on removal quantities of Pb and Cd from the tested soil

2.5 萃取次数对萃取效率的影响

从图5可知,在连续萃取实验中,重金属的萃取量随着土壤中可萃取量的减少而增量减少,而累积萃取量是随萃取次数增加而增加的。经第1次萃取后,大部分可萃取的重金属被去除,HCl、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 CaCl_2 对Pb的去除率分别为53.6%、21.5%和6.3%。而Cd在经HCl第1次萃取后萃取量仍有较大的提高,但

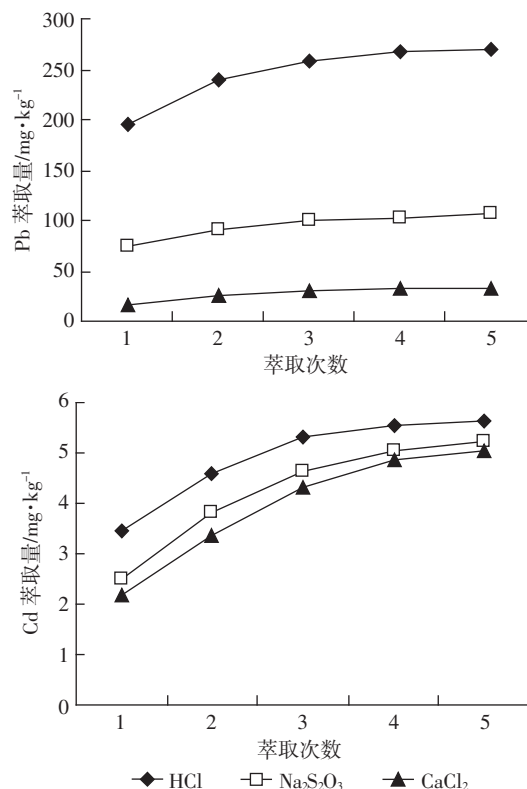


图5 萃取次数对土样中的Pb和Cd去除量的影响

Figure 5 Effects of extracting times on removal quantities of Pb and Cd from the tested soil

经过3至4次连续萃取后,萃取量基本不再增加,其最大萃取率为83.2%; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 CaCl_2 的最大萃取率分别为75.6%和74.1%。因此进行3次以上的连续萃取,能达到较好的萃取效果。

3 结论

化学萃取是重金属污染土壤修复实际可行的技术。HCl、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 CaCl_2 3种较常见的萃取剂能有效去除污染土壤中的Pb和Cd,特别是HCl,对Pb和Cd有很好的处理效果,明显高于其他萃取剂。其中 CaCl_2 对于Pb的萃取效果较低,但对Cd污染土壤有较好的处理效果。

实验表明,萃取剂的初始浓度对3种萃取剂的萃取效果影响最大,其次是固液比和萃取次数。对于萃取时间来说,接近和达到萃取剂最大萃取效率所需时间并不是很长,而在达到一定的萃取时间后,重金属的萃取增加量变化很小。温度对金属的去除率几乎没有影响,因此实际操作时可不受当地气温的变化影响。

因此,选用HCl、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为萃取剂萃取污染土壤

中的 Pb 时,当萃取剂的初始浓度为 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,温度达到 30°C ,萃取时间达到 1 h 后,固液比为 1:10 的条件下,连续两次萃取能达到较好的去除效果。3 种萃取剂在萃取 Cd 时,在上述条件组合条件下,增加萃取次数能使土壤中 Cd 能达到更好的萃取效果。

参考文献:

- [1] 王显海. 重金属污染土壤化学萃取技术研究[D]. 长沙:湖南大学硕士论文, 2006.
WANG X H. The research on chemical extraction technology of heavy metal contaminated soils[D]. Changsha: A thesis of Master in the Hunan University, 2006.
- [2] 雷鸣, 曾敏, 郑袁明, 等. 湖南采矿区和冶炼区水稻土重金属污染及其潜在风险评价[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1212–1220.
LEI M, ZENG M, ZHENG Y M, et al. Heavy metals pollution and potential ecological risk in paddy soils around mine areas and smelting areas in Hunan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(6): 1212–1220.
- [3] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 湘西多金属矿区汞铅污染土壤的环境质量[J]. 环境科学, 2005, 26(5): 187–191.
LI Y H, WANG W Y, YANG L S, et al. Environmental quality of soil polluted by mercury and lead in polymetallic deposit areas of western Hunan Province[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2005, 26(5): 187–191.
- [4] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66(2): 151–210.
- [5] 李东艳, M Francois, 任玉芬, 等. 重金属污染土壤萃取方法选择及参数优化[J]. 地学前缘, 2005, 12(4): 189–192.
LI D Y, Francois M, REN Y F, et al. Selection of extraction procedures and optimization of parameters for the determination of forms of heavy metals in soils[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(4): 189–192.
- [6] 黄宝荣, 刘云国, 张慧智, 等. 化学萃取技术在重金属污染土壤修复中应用的研究[J]. 环境工程, 2003, 21(4): 48–50.
HUANG B R, LIU Y G, ZHANG H Z, et al. Research on chemical extracting technique for remedy of soil contaminated by heavy metals[J]. *Environmental Engineering*, 2003, 21(4): 48–50.
- [7] 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, 2006, 25(4): 979–982.
ZENG M, LIAO B H, ZENG Q R, et al. Effects of three extractants on removal and availabilities of heavy metals in the contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4): 979–982.
- [8] Abumaizar R J, Smith E H. Heavy metal contaminants removal by soil washing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 70(1–2): 71–86.
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999, 26–27.
LU R K. Analytical methods for soil agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999: 26–27.
- [10] 杨秀丽, 王学杰. 重金属污染土壤的化学治理和修复[J]. 浙江教育学院学报, 2002, 2(3): 55–61.
YANG X L, WANG X J. Chemical management and remediation of heavy metal polluted soil [J]. *Journal of Zhejiang Education Institute*, 2002, 2(3): 55–61.