

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 Ping, GUO Xin, WANG Ya-ting, 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.

## 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

姚 苹<sup>1,2</sup>, 郭 欣<sup>2</sup>, 王亚婷<sup>2</sup>, 钟钦梅<sup>1</sup>, 张世熔<sup>1\*</sup>, 何玉亭<sup>3</sup>

(1.四川农业大学环境学院, 成都 611130; 2.成都市环境保护科学研究院, 成都 610072; 3.成都市农业技术推广总站, 成都 610031)

**摘 要:**为了寻找绿色高效的土壤重金属修复技术,研究了柠檬酸与低浓度 EDTA 不同组合方式对成都平原两类污染农田土壤中 Pb 和 Cd 的淋洗率,并测定了淋洗前后土壤中有机质和基础养分含量。结果表明,EDTA 单独淋洗时对水稻土 Pb、Cd 的最高淋洗率为 44.94%和 88.32%,对紫色土 Pb、Cd 的最高淋洗率为 48.48%和 71.85%。柠檬酸单独淋洗时对水稻土 Pb、Cd 的最高淋洗率为 24.71%和 69.38%,对紫色土 Pb、Cd 的最高淋洗率为 33.54%和 59.77%。柠檬酸与低浓度 EDTA 复合淋洗效果均优于单独淋洗,其中先 EDTA 再柠檬酸淋洗组合效果最好。相较于 EDTA 单独淋洗,该组合方式将水稻土中 Pb、Cd 的淋洗率分别提高了 6.07%和 9.67%,将紫色土中 Pb、Cd 的淋洗率均提高了 10.33%和 14.73%。同时,复合淋洗还能减少 10%以上的土壤有机质与基础养分的流失。综合淋洗效率和土壤有机质及养分的变化,先用 EDTA 淋洗再用柠檬酸淋洗是最佳淋洗组合。

**关键词:**柠檬酸; EDTA; Pb; Cd; 水稻土; 紫色土; 复合淋洗

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)03-0448-08 doi:10.11654/jaes.2017-1086

### Study on leaching of lead and cadmium in farmland soils by citric acid-enhanced low concentration EDTA in the Chengdu Plain

YAO Ping<sup>1,2</sup>, GUO Xin<sup>2</sup>, WANG Ya-ting<sup>2</sup>, ZHONG Qin-mei<sup>1</sup>, ZHANG Shi-rong<sup>1\*</sup>, HE Yu-ting<sup>3</sup>

(1.College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2.Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China; 3.Chengdu Agricultural Technology Extension Station, Chengdu 610031, China)

**Abstract:** Heavy metals adversely affect the safety of farmland soils in the Chengdu Plain. In order to determine high-efficiency remediation technology for heavy metals in these soils, this study investigated the removal efficiency of Pb and Cd from paddy and purple soils through different washing methods using citric acid and low concentration ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and further analyzed the concentrations of organic matter and nutrients in soil. The results showed that the single method using 0.02 mol·L<sup>-1</sup> EDTA removed 44.94% of Pb and 88.32% of Cd from paddy soil, and 48.48% of Pb and 71.85% of Cd from purple soil. Similarly, the single method using 0.1 mol·L<sup>-1</sup> citric acid removed 24.71% of Pb and 69.38% of Cd from paddy soil, and 33.54% of Pb and 59.77% of Cd from purple soil. Compared with the two single methods, the combined methods of citric acid with low-concentration EDTA had higher metal removal efficiency. In addition, the highest removal efficiency was derived from the washing method using EDTA followed by citric acid. This composited washing method enhanced the removal efficiency of Cd and Pb by 6.07% and 9.67% for paddy soil, respectively, and the same indicators for purple soil by 10.33% and 14.73% more than the single method of EDTA washing. Simultaneously, this washing method also reduced the loss of organic matter and nutrients from soils by over 10% more than the other methods. In summary, the method using EDTA followed by citric acid is the most suitable for the removal of the two heavy metals and for conserving organic matter and nutrients among all the studied washing methods.

**Keywords:** citric acid; EDTA; Pb; Cd; paddy soil; purple soil; composite washing

收稿日期: 2017-08-10 录用日期: 2017-11-06

作者简介: 姚 苹(1992—), 女, 四川泸州人, 助理工程师, 主要从事土壤污染防治研究。E-mail: yaoping1122@163.com

\* 通信作者: 张世熔 E-mail: rsz01@163.com

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAD14B18-02)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China(2012BAD14B18-02)

土壤是农业发展的必要条件,是人类赖以生存的物质基础<sup>[1-2]</sup>。随着工业和农业现代化进程的推进,土壤重金属污染问题日益突出<sup>[3]</sup>。土壤重金属污染具有隐蔽性和广泛性等特点<sup>[4]</sup>。重金属通过不同途径进入到土壤后,可通过食物链转移到人体内,危害人类健康<sup>[5]</sup>。铅(Pb)和镉(Cd)是两种常见的重金属污染物,人体过量摄入该类重金属后可导致骨骼和神经受到不同程度的伤害,增加患癌的几率<sup>[6-7]</sup>。因此,对土壤重金属 Pb、Cd 污染进行修复是必要的。

目前,土壤重金属污染修复技术主要包括物理修复、化学修复和生物修复<sup>[8-9]</sup>。其中,化学修复技术具有成本低、见效快且效果好等优势<sup>[10]</sup>。土壤淋洗是化学修复技术之一,因其操作方便、效率高等优势已经在国内外得到推广和应用<sup>[11]</sup>。土壤淋洗的关键在于淋洗剂的选择,目前常见的几种淋洗剂主要为无机酸、表面活性剂及螯合剂<sup>[12-14]</sup>。Pascual 等<sup>[15]</sup>和 Udovic 等<sup>[16]</sup>研究表明,HCl 等无机酸能去除土壤中的重金属,但其酸度较高,容易破坏土壤结构造成养分流失;皂角苷等表面活性剂能去除土壤中 80% 的 Cd 和 30% 的 Pb,但昂贵的造价限制了它的应用推广<sup>[17]</sup>;人工螯合剂如 EDTA 等对土壤重金属的去除率可达 80% 以上,虽然难降解问题限制其在生产过程中的应用,但其与重金属离子优越的螯合能力使其在污染土壤淋洗修复中具有不可替代的地位<sup>[18-19]</sup>;而天然螯合剂如柠檬酸(Citric acid, CA)、酒石酸等有机酸易于降解,且有一定的重金属去除效果,对土壤的二次污染小<sup>[20-21]</sup>。

近年来,有学者尝试将 EDTA 或柠檬酸与其他试剂联合来去除土壤重金属,结果表明联合淋洗是一种提高淋洗率、降低成本和风险的可行方法<sup>[22-24]</sup>。Guo 等<sup>[25]</sup>和尹雪等<sup>[26]</sup>分别研究了 EDTA 和柠檬酸不同配比处理对土壤中重金属的去除率,但少见有利用柠檬酸强化低浓度 EDTA 去除土壤中重金属的研究报道。成都平原位于四川盆地西部,是国内重要的水稻、甘蔗、蚕丝和油菜籽产区。但是,工业化和城镇化的发展使区域农田土壤受到了重金属的污染<sup>[27-28]</sup>,对其修复迫在眉睫。水稻土和紫色土是成都平原的两种主要土壤类型,研究针对该两类土壤重金属污染的

有效的修复技术,不仅有利于区域农业的可持续发展,也符合国家政策的要求。综上,本研究结合 EDTA 对重金属高螯合性能和有机酸易生物降解的特性,探索柠檬酸强化低浓度的 EDTA 溶液对成都平原两种典型农业土壤中重金属 Pb、Cd 的去除效果,在保障高淋洗效率的同时减少淋洗过程对土壤肥力的破坏。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土样

土样采集及处理:本研究供试土样分别采自郫县某电镀厂主要排污口附近污灌农田水稻土和雅安市名山区某页岩矿附近农田紫色土,采样深度为 0~20 cm。剔除石块和动植物残体后自然风干,研磨后过 2 mm 尼龙筛,混匀,装袋备用。

土壤重金属含量及淋洗前后理化性质测定:称取风干土壤,采用  $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{HF}$  消解,经原子吸收光谱仪(Thermo Solaar M6, Thermo Fisher Scientific Ltd., 美国)测定其重金属 Pb、Cd 含量。土壤有机质采用重铬酸钾外加热法测定,全氮采用半微量凯氏法测定,全磷、全钾采用 NaOH 熔融法测定,土壤 pH 采用酸度法测定,土壤颗粒组成采用比重计法测定,土壤阳离子交换量采用醋酸铵交换法测定。

两种供试土壤的基础理化性质和重金属含量如表 1 所示,水稻土为微酸性,紫色土为微碱性。按我国《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中的二级标准作为保障农业生产、维护人体健康的土壤重金属含量参考限制值。水稻土 Pb 含量低于国家规定的土壤环境质量二级标准, Cd 含量为二级标准值的 20.6 倍,超标严重;紫色土 Pb、Cd 含量均超过了二级标准值,超标倍数分别为 2.5 倍和 42.1 倍。紫色土采自矿区附近,其土壤重金属含量偏高可能是受矿山土壤的高背景值和采矿活动的影响。

### 1.2 供试试剂

水合柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )和 EDTA/乙二胺四乙酸( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ )均为分析纯,购自四川西陇化工有限公司。

### 1.3 淋洗试验

表 1 供试土壤基础理化性质  
Table 1 Physical and chemical properties of soils

| 土壤类型 | Pb/<br>$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | Cd/<br>$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 有机质/<br>$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 全氮/<br>$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ | pH   | 阳离子交换量/<br>$\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 颗粒组成/%        |                   |               |
|------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|------|-----------------------------------------------|---------------|-------------------|---------------|
|      |                                         |                                         |                                         |                                        |      |                                               | 砂粒(2~0.02 mm) | 粉粒(0.02~0.002 mm) | 粘粒(<0.002 mm) |
| 水稻土  | 182                                     | 6.18                                    | 36.77                                   | 1.28                                   | 6.08 | 20.19                                         | 37.45         | 15.99             | 46.56         |
| 紫色土  | 866                                     | 25.24                                   | 26.80                                   | 0.91                                   | 7.54 | 15.47                                         | 65.88         | 7.61              | 26.51         |

### 1.3.1 不同浓度 EDTA 对重金属 Pb、Cd 的淋洗效率

称取 5 g 供试土样于 100 mL 的塑料瓶中,按照 1:10 的土液比加入 50 mL 浓度分别为 0.002、0.004、0.006、0.008、0.01 mol·L<sup>-1</sup> 和 0.02 mol·L<sup>-1</sup> (浓度由前期预备试验结果确定)的 EDTA 溶液。加入淋洗剂后立即用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 将混合溶液的 pH 调节至 4.0 (pH 值由前期预备试验确定),随后放入恒温振荡器中,在 25 °C 条件下以 200 r·min<sup>-1</sup> 的转速振荡 1 h (淋洗时间由前期预备试验确定)。然后将液体倒入离心管中以 4000 r·min<sup>-1</sup> 的速度离心 10 min,过 0.45 μm 微孔滤膜。过滤后液体采用原子吸收光谱仪测定其重金属含量。每个处理重复 3 次。

### 1.3.2 低浓度 EDTA 与柠檬酸的联合淋洗效率

将 EDTA 与不同浓度柠檬酸联合起来用于供试土壤中的 Pb、Cd 的淋洗,其中 EDTA 的浓度由 1.3.1 试验中所得结果决定。联合淋洗采用 3 种不同的组合方式,包括:(1) EDTA 与柠檬酸溶液混合后进行淋洗 (EDTA+CA)。结合已有研究<sup>[20]</sup>和前期试验结果,将 EDTA 和柠檬酸的复配比设置为 1:1,即混合加入两种淋洗剂各 25 mL;(2)先用 EDTA 淋洗后再用柠檬酸淋洗 (EDTA-CA),前后分别加入淋洗剂各 50 mL;(3)先用柠檬酸淋洗后再用 EDTA 淋洗 (CA-EDTA),前后分别加入淋洗剂各 50 mL。本研究中柠檬酸的浓度梯度设置为 0.02、0.04、0.06、0.08 mol·L<sup>-1</sup> 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> (浓度由前期预备试验结果确定)。淋洗步骤与 1.3.1 相同。

### 1.4 数据统计与分析

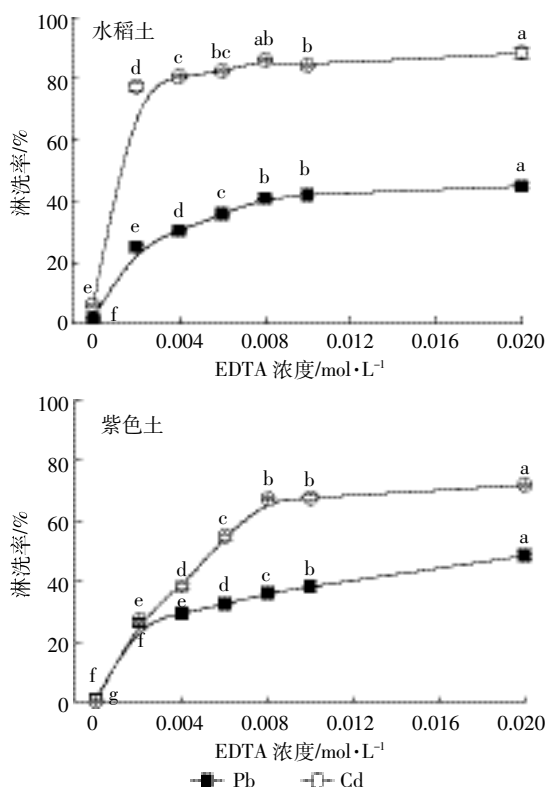
本研究采用 SPSS 19.0 软件对试验数据进行基础描述性统计以及单因素方差分析。所有图表均采用 OriginPro 9.0 软件制作。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同浓度 EDTA 对土壤中 Pb 和 Cd 的淋洗效率

由图 1 可见,随着 EDTA 浓度的增大,两种供试土壤中重金属 Pb 和 Cd 的淋洗率逐步升高,在浓度为 0.02 mol·L<sup>-1</sup> 时达到最大淋洗效率。其中水稻土 Pb 和 Cd 最大淋洗率分别为 44.94% 和 88.32%,紫色土 Pb 和 Cd 最大淋洗率分别为 48.48% 和 71.85%。当 EDTA 浓度从 0.002 mol·L<sup>-1</sup> 升至 0.008 mol·L<sup>-1</sup> 时,淋洗效率显著升高,当 EDTA 浓度从 0.008 mol·L<sup>-1</sup> 升至 0.02 mol·L<sup>-1</sup> 时,淋洗效率增速减缓。

对比两种供试土壤中 Pb 和 Cd 的淋洗率可知,重金属 Cd 的淋洗率高于 Pb,水稻土 Cd 的淋洗效率



不同小写字母表示处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )。下同  
Different letters indicate significant differences among the treatments ( $P < 0.05$ ). The same below

图 1 不同浓度 EDTA 对土壤中重金属 Pb、Cd 的淋洗率  
Figure 1 Removal efficiency of soil Pb and Cd using different concentration of EDTA

总体高于紫色土,而两种土壤中 Pb 的淋洗效率基本相同。水稻土粘粒比例、有机质、全氮含量均较高,表明该土壤颗粒比表面积较大,附着在土壤胶体表面的重金属离子更易被其他离子交换出来;紫色土为采矿区附近农田土壤,其砂粒所占比例较大且阳离子交换量相对较低,大部分重金属离子以矿物形态稳定于土壤中,土壤中的 Cd 多为稳定形态赋存其中,因此淋洗难度大于水稻土。综合考虑淋洗效率和 EDTA 本身的降解毒性,选取 0.002 mol·L<sup>-1</sup> 作为 EDTA 与柠檬酸的复合浓度,探索低浓度条件下 EDTA 与柠檬酸去除成都平原两种典型农田土壤中的 Pb 和 Cd 的效率。

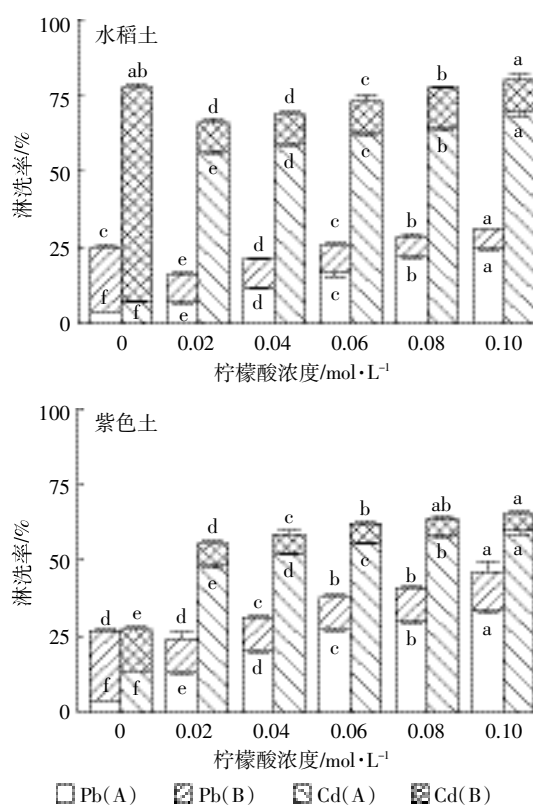
### 2.2 不同联合方式下柠檬酸对 EDTA 淋洗效率的强化

有机酸因其环境友好等特点成为淋洗土壤重金属的常用材料之一。柠檬酸是最常见的有机酸,其对土壤中重金属具有很好的去除潜力<sup>[21-22]</sup>。为了减少淋洗过程和淋洗材料造成的土壤二次污染和养分流失,本研究拟采用不同浓度的柠檬酸来优化低浓度的 EDTA 对土壤中重金属 Pb 和 Cd 的淋洗效率。

### 2.2.1 EDTA 混合柠檬酸

不同浓度柠檬酸单独淋洗和将  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 EDTA 与不同浓度的柠檬酸按 1:1 的复配比加入土壤后,对两种供试土壤的淋洗效率如图 2 所示。单一的柠檬酸对两种土壤中 Pb 和 Cd 的淋洗效率均随着浓度的增大而显著增加,淋洗效率总体趋势表现为水稻土高于紫色土,重金属 Cd 高于 Pb。

与图 1 中 EDTA 对两种土壤中重金属淋洗效率相比,在试验设置的浓度条件下,柠檬酸的淋洗能力弱于 EDTA,在将 EDTA 和柠檬酸混合加入土壤后,淋洗效率显著上升,表明复配淋洗可以提高土壤中重金属的去除效率。对水稻土中的 Cd 而言,当柠檬酸浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,其淋洗效率与  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 EDTA 持平,Pb 的淋洗效率在柠檬酸浓度大于  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时超过了  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 的淋洗率,但增幅较小。对比紫色土,当柠檬酸浓度大于  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,其混合溶液对土壤中 Pb 和 Cd 的淋洗效率均高



Pb(A): 柠檬酸单独对 Pb 的淋洗率; Pb(B): 混合淋洗液比柠檬酸单独淋洗 Pb 高出的淋洗率; Cd(A): 柠檬酸单独对 Cd 的淋洗率; Cd(B): 混合淋洗液比柠檬酸单独淋洗 Cd 高出的淋洗率

图 2 不同浓度柠檬酸混合 EDTA 对土壤中重金属 Pb、Cd 的淋洗率

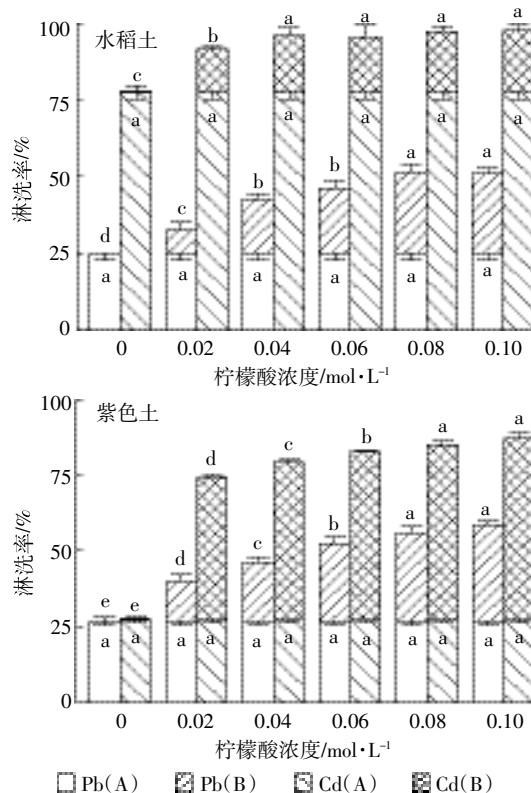
Figure 2 Removal efficiency of soil Pb and Cd by mixture of EDTA and different concentrations of citric acid

于  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA。综上,EDTA 与柠檬酸混合淋洗两种土壤中 Pb 和 Cd 的效果均优于单独采用 EDTA 或柠檬酸。

### 2.2.2 先 EDTA 后柠檬酸

先加入  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 淋洗土壤后,继续加入不同浓度柠檬酸淋洗土壤最终所测得的总体淋洗效率与 EDTA 或柠檬酸单独淋洗效率对比如图 3 所示。研究表明,复合淋洗后两种供试土壤的 Pb 和 Cd 淋洗率均显著高于 EDTA 或柠檬酸单独淋洗 ( $P < 0.05$ )。其中水稻土 Pb、Cd 淋洗率最高达 51.01% 和 97.99%, 紫色土 Pb、Cd 淋洗率最高达 58.81% 和 86.58%。总体来看,淋洗效率表现为 Cd 的淋洗率高于 Pb,水稻土 Pb 淋洗效率与紫色土相近,而水稻土 Cd 淋洗率高于紫色土。

随着柠檬酸浓度的升高,复合淋洗的效率也呈现显著增加的趋势 ( $P < 0.05$ )。水稻土中 Pb 的淋洗率在柠檬酸浓度为  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时趋于平稳,Cd 则在  $0.04$



Pb(A):  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 对 Pb 的淋洗率; Pb(B): 第二步柠檬酸淋洗增加的 Pb 淋洗率; Cd(A):  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 对 Cd 的淋洗率; Cd(B): 第二步柠檬酸淋洗增加的 Cd 淋洗率

图 3 EDTA 与不同浓度柠檬酸先后淋洗对土壤中重金属 Pb、Cd 的淋洗率

Figure 3 Removal efficiency of soil Pb and Cd by EDTA followed by different concentrations of citric acid

mol·L<sup>-1</sup> 时即趋于平稳;紫色土中 Pb 和 Cd 均在柠檬酸浓度为 0.08 mol·L<sup>-1</sup> 时达到稳定水平。通过观察图 3 中淋洗效率可知,复合淋洗和不同浓度柠檬酸淋洗效率的变化趋势基本相同,表明柠檬酸对 EDTA 淋洗后的土壤仍然具有淋洗能力。

2.2.3 先柠檬酸后 EDTA

先加入不同浓度柠檬酸淋洗土壤后,再加入 0.002 mol·L<sup>-1</sup> EDTA 淋洗土壤最终所测得的总体淋洗效率与 EDTA 或柠檬酸单独淋洗效率对比如图 4 所示。研究结果表明,该种复合淋洗方式对土壤 Pb 和 Cd 的淋洗效率均高于 EDTA 或柠檬酸单独淋洗。其中水稻土中 Pb、Cd 的最大淋洗率分别为 42.17%和 87.74%,紫色土中 Pb、Cd 的最大淋洗率分别为 50.99%和 79.90%。

随着柠檬酸浓度的升高,复合淋洗对两种供试土壤的淋洗效率也呈现增加的趋势。其中两种土壤中 Pb 淋洗效率的变化与柠檬酸单独淋洗的变化趋势相

近,而 Cd 的淋洗率则均在 0.02 mol·L<sup>-1</sup> 时即趋于稳定。与先用 EDTA 再用柠檬酸的复合方式相比,先用柠檬酸再用 EDTA 淋洗总体效率低于前者,其对两种土壤 Pb 的最高淋洗率分别下降了 8.84%和 7.82%,对 Cd 的最高淋洗率分别下降了 10.15%和 6.68%。

3 讨论

3.1 不同组合的淋洗效率

不同淋洗剂对两种供试土壤中 Pb 和 Cd 的最大淋洗率如表 2 所示。研究结果显示,先用 0.002 mol·L<sup>-1</sup> EDTA 再用柠檬酸淋洗条件下土壤中 Pb 和 Cd 的淋洗效率最高,超过了 0.02 mol·L<sup>-1</sup> EDTA 的淋洗率,表明柠檬酸和低浓度的 EDTA 复合淋洗能替代高浓度 EDTA 的淋洗。单独采用柠檬酸淋洗水稻土中 Pb、Cd 的效率最低,单独采用 0.002 mol·L<sup>-1</sup> EDTA 淋洗紫色土中 Pb、Cd 的效率最低,3 种不同的 EDTA 与柠檬酸组合淋洗结果均高于 0.002 mol·L<sup>-1</sup> EDTA 或柠檬酸

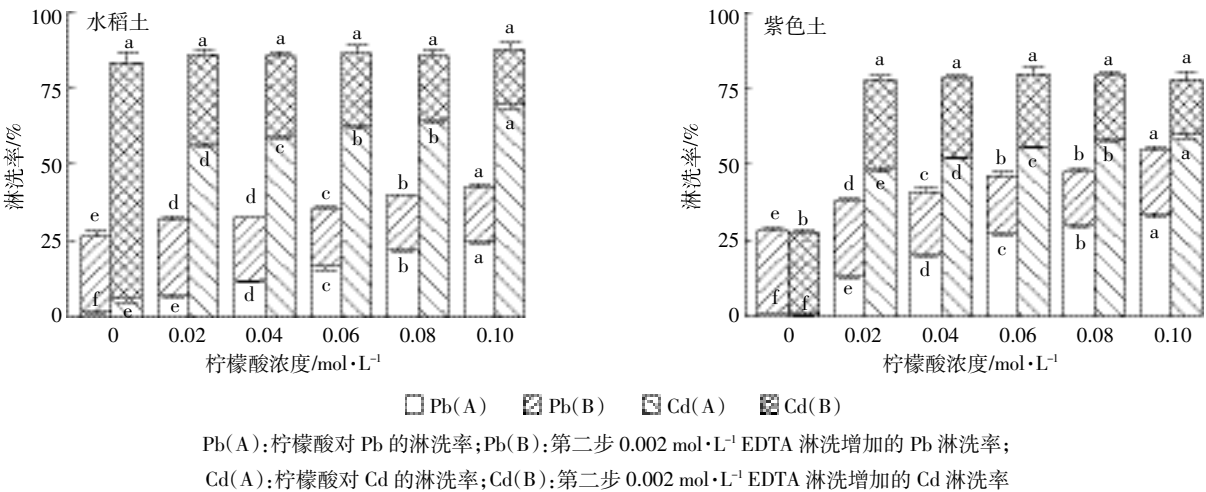


Figure 4 Removal efficiency of soil Pb and Cd by different concentration of citric acid followed by EDTA

表 2 不同淋洗处理条件下的最大淋洗率

Table 2 Maximum washing efficiency with different methods

| 淋洗处理                           | 水稻土         |             | 紫色土         |             |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | Pb 淋洗率/%    | Cd 淋洗率/%    | Pb 淋洗率/%    | Cd 淋洗率/%    |
| 0.02 mol·L <sup>-1</sup> EDTA  | 44.94±1.06b | 88.32±1.62b | 48.48±0.73c | 71.85±0.47c |
| 0.002 mol·L <sup>-1</sup> EDTA | 24.83±1.10e | 77.43±1.37c | 26.62±0.69e | 27.30±0.55f |
| CA                             | 24.71±0.54e | 69.38±0.87d | 33.54±1.26d | 59.77±1.07e |
| EDTA+CA                        | 31.17±0.19d | 80.12±1.80c | 46.34±3.33c | 65.24±0.67d |
| EDTA-CA                        | 51.01±1.81a | 97.99±1.53a | 58.81±1.12a | 86.58±1.53a |
| CA-EDTA                        | 42.17±1.11c | 87.74±2.10b | 50.99±1.57b | 79.90±2.41b |

注:CA 表示柠檬酸单独淋洗;EDTA+CA 表示 EDTA 与柠檬酸 1:1 等体积混合淋洗;EDTA-CA 表示先用 0.002 mol·L<sup>-1</sup> EDTA 淋洗再用柠檬酸淋洗;CA-EDTA 表示先用柠檬酸淋洗再用 0.002 mol·L<sup>-1</sup> EDTA 淋洗。同列不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。

单独淋洗的效率,表明单一淋洗剂淋洗能力低于复合淋洗剂。其中 EDTA 与柠檬酸 1:1 等体积混合淋洗中,柠檬酸通过强化酸解作用促使重金属充分解吸,从而提高 EDTA 对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  淋洗率,这与尹雪等<sup>[26]</sup> 研究结果相似。

通过对比 EDTA 与柠檬酸不同组合方式的淋洗效率可知:先用  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 再用柠檬酸淋洗条件下的淋洗率高于其他两种组合。有研究表明,EDTA 对土壤中难迁移态的重金属有良好的去除效果,它可将土壤中重金属残渣态活化转换至水溶态及交换态等易被动植物吸收利用的形态,从而提升土壤中重金属的可迁移性<sup>[29]</sup>。本研究先加入  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA,使其与土壤中重金属的难迁移态结合形成可溶性金属络合物,同时将部分残渣态转换为水溶态及交换态等易迁移态,此时加入柠檬酸与土壤中剩余的易迁移态产生反应形成新的络合物,从而达到较好的综合淋洗效率。孙涛等<sup>[30]</sup> 研究表明,柠檬酸能在很大程度上改变土壤中重金属的形态分布,主要去除可交换态和碳酸盐结合态的 Cd 与碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的 Pb,但对于土壤中重金属残渣态、矿物质态等难迁移态的去除能力有限。在先利用柠檬酸淋洗土壤中 Pb 和 Cd 后,土壤中的易迁移态被淋洗脱离胶体表面,而难迁移态含量变化较小,此时加入 EDTA 后能淋洗去除的重金属含量有限,而 EDTA 淋洗后活化的难迁移态仍然残留于土壤中,因此该种淋洗组合条件下的总体去除效率低于先用 EDTA 再用柠檬酸的处理。

### 3.2 淋洗对土壤的影响

土壤淋洗是在打破土壤原有的固相体系的基础上进行的,整个过程会对土壤中的还原氧化物、碳酸盐和有机质等进行分解和破坏<sup>[31]</sup>。前人的研究表明,高浓度 EDTA 容易对土壤造成二次污染,破坏土壤结构,造成养分的流失<sup>[32]</sup>。而有机酸对土壤的破坏相对较小,因此本研究选取有机酸来强化低浓度的 EDTA,探索不同淋洗处理对成都平原农田污染土壤的淋洗效率。根据前期试验结果,选取不同处理中淋洗效率最高的土壤进行测定,不同处理条件淋洗前后土壤有机质及基础养分含量的变化如表 3 所示。

由表 3 可知,水稻土和紫色土淋洗后土壤有机质、全氮、全磷和全钾含量均显著降低( $P<0.05$ ),表明化学淋洗过程会造成土壤中养分的流失,这与 Chen 等<sup>[31]</sup> 和 Wang 等<sup>[33]</sup> 的研究结果相似。对比混合柠檬酸的复合淋洗与 EDTA 单独淋洗后的数据发现,加入柠檬酸复合淋洗后土壤有机质和全氮的损失量小于不同浓度 EDTA 单独淋洗,表明柠檬酸能有效减少淋洗过程中土壤有机质和全氮的流失,这与 Wang 等<sup>[33]</sup> 利用柠檬酸强化纳米零价铁淋洗土壤中 Pb 的结果相同。3 种不同复合淋洗前后土壤养分损失量变化总体表现为  $\text{CA-EDTA} > \text{EDTA-CA} > \text{EDTA+CA}$ ,这可能是由于 CA-EDTA 和 EDTA-CA 两种复合方式实际进行了两次淋洗,因此其淋洗过程造成的总体养分损失大于 EDTA+CA。但 CA-EDTA 和 EDTA-CA 淋洗后土壤有机质及养分流失量小于  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 处理,表明在相同的淋洗率水平下,低浓度的 EDTA 与柠檬酸复合淋洗更能减少土壤有机质和养分的流失。综上,低浓度的 EDTA 与柠檬酸复合淋洗是一

表 3 淋洗前后土壤有机质及基础养分的变化

Table 3 Changes of soil organic matter and essential nutrients after soil washing

| 土壤  | 淋洗处理                                        | 有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 全氮/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 全磷/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 全钾/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ |
|-----|---------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 水稻土 | 淋洗前                                         | 36.77±0.84a                          | 1.28±0.11a                          | 1.87±0.04a                          | 17.16±0.12a                         |
|     | 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA  | 30.14±0.24e                          | 0.61±0.05d                          | 1.30±0.12bcd                        | 13.51±0.09e                         |
|     | 0.002 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA | 33.27±0.18d                          | 0.89±0.09c                          | 1.40±0.06b                          | 14.95±0.07b                         |
|     | EDTA+CA                                     | 33.98±0.54c                          | 0.97±0.18bc                         | 1.38±0.01b                          | 14.88±0.11b                         |
|     | EDTA-CA                                     | 34.86±0.11b                          | 1.12±0.02b                          | 1.28±0.02c                          | 14.02±0.07c                         |
|     | CA-EDTA                                     | 33.77±0.79dc                         | 0.91±0.14c                          | 1.20±0.02d                          | 13.81±0.04d                         |
| 紫色土 | 淋洗前                                         | 26.80±0.14a                          | 0.91±0.03a                          | 1.41±0.07a                          | 15.11±0.05a                         |
|     | 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA  | 18.51±0.55f                          | 0.63±0.01c                          | 1.04±0.01d                          | 12.66±0.11d                         |
|     | 0.002 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA | 22.66±0.21e                          | 0.77±0.06b                          | 1.28±0.03b                          | 13.81±0.07b                         |
|     | EDTA+CA                                     | 23.19±0.09d                          | 0.81±0.05b                          | 1.20±0.01c                          | 13.93±0.08b                         |
|     | EDTA-CA                                     | 25.15±0.14b                          | 0.83±0.04b                          | 1.11±0.08cde                        | 13.57±0.04c                         |
|     | CA-EDTA                                     | 23.58±0.07c                          | 0.80±0.04b                          | 1.02±0.04de                         | 12.50±0.13d                         |

注:同列同种土壤不同小写字母表示处理间差异显著( $P<0.05$ )。

种能替代高浓度 EDTA 单独淋洗的高效环保的淋洗方法。

综合淋洗效率和淋洗后土壤有机质及养分变化情况,将 EDTA-CA 组合视为最优淋洗处理。为了实现淋洗后土壤的再利用,明确其利用途径,本文将最优淋洗条件下(即先用  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 淋洗再用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  柠檬酸淋洗处理)淋洗后土壤重金属含量与现行的农用地及建设用地重金属含量标准在表 4 中进行了对比。从表 4 可以看出,淋洗后水稻土中 Pb 和 Cd 的含量均低于农用地标准值和建设用地标准值,表明本研究中选取的水稻土样经淋洗修复后仍能继续投入农业生产或用于建设用地填埋工程中。而紫色土经淋洗后 Pb 和 Cd 的含量均超过了农用地标准值,但是低于建设用地标准值,表明紫色土经淋洗

修复后不再适宜继续用于农业生产活动,但可以将其搬运至住宅类和工业类建筑用地上进行再利用。

#### 4 结论

(1)柠檬酸与低浓度 EDTA 3 种复合淋洗组合对成都平原水稻土和紫色土中 Pb 和 Cd 的淋洗效率高,淋洗效率随着淋洗剂浓度的升高而升高。

(2)在相同的淋洗率水平下,低浓度的 EDTA 与柠檬酸复合淋洗相比高浓度的 EDTA 单独淋洗更能减少土壤中有机质和养分的流失。

(3)综合考虑淋洗效率和淋洗过程对土壤有机质和养分的影响,先用 EDTA 淋洗再用柠檬酸淋洗是最为理想的淋洗组合。

表 4 淋洗前后土壤重金属含量变化  
Table 4 Changes of soil heavy metals after washing

| 土壤  | 重金属 | 淋洗前/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 淋洗后/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 农用地标准/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 建设用地标准/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ |       |
|-----|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------|
|     |     |                                       |                                       |                                         | 住宅类用地                                    | 工业类用地 |
| 水稻土 | Pb  | 182                                   | 89                                    | 250                                     | 400                                      | 800   |
|     | Cd  | 6.18                                  | 0.12                                  | 0.30                                    | 7.22                                     | 28.3  |
| 紫色土 | Pb  | 866                                   | 357                                   | 350                                     | 400                                      | 800   |
|     | Cd  | 25.24                                 | 3.39                                  | 0.60                                    | 7.22                                     | 28.3  |

注:农用地标准为《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)二级标准;建设用地标准为环保部公开的《建设用地土壤污染风险筛选指导值(三次征求意见稿)》中的标准。

#### 参考文献:

- [1] Oshunsanya S O. Alternative method of reducing soil loss due to harvesting of sweet potato: A case study of low input agriculture in Nigeria [J]. *Soil and Tillage Research*, 2016, 158: 49–56.
- [2] Mloza-Banda H R, Makwiza C N, Mloza-Banda M L. Soil properties after conversion to conservation agriculture from ridge tillage in Southern Malawi [J]. *Journal of Arid Environments*, 2016, 127: 7–16.
- [3] Liu G N, Yu Y J, Hou J, et al. An ecological risk assessment of heavy metal pollution of the agricultural ecosystem near a lead-acid battery factory [J]. *Ecological Indicators*, 2014, 47: 210–218.
- [4] 杭小帅, 王火焰, 周健民. 长江三角洲地区土壤重金属污染的防治与调控 [J]. *土壤通报*, 2013, 44(1): 245–251.  
HANG Xiao-shuai, WANG Huo-yan, ZHOU Jian-min. Prevention and regulation countermeasures of soil heavy metal contamination in Yangtze River Delta [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(1): 245–251.
- [5] 顾继光, 林秋奇, 胡 韧, 等. 土壤-植物系统中重金属污染的治理途径及其研究展望 [J]. *土壤通报*, 2005, 36(1): 128–133.  
GU Ji-guang, LIN Qiu-qi, HU Ren, et al. Heavy metals pollution in soil-plant system and its research prospect [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2005, 36(1): 128–133.
- [6] Taylor M P, Mould S A, Kristensen L J, et al. Environmental arsenic, cadmium and lead dust emissions from metal mine operations: Implications for environmental management, monitoring and human health [J]. *Environmental Research*, 2014, 135: 296–303.
- [7] Cao S Z, Duan X L, Zhao X G, et al. Health risk assessment of various metal(loid)s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 200: 16–23.
- [8] 吴耀耀. 中国土壤重金属污染修复技术的专利文献计量分析 [J]. *生态环境学报*, 2013, 22(5): 901–904.  
WU Yao-mei. Patent bibliometric analysis on the remediation techniques of soil heavy metal pollution [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(5): 901–904.
- [9] 董 彬. 中国土壤重金属污染修复研究展望 [J]. *生态科学*, 2012, 31(6): 683–687.  
DONG Bin. Research advance of soil heavy metals pollution in China [J]. *Ecological Science*, 2012, 31(6): 683–687.
- [10] 黄益宗, 郝晓伟, 雷 鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3): 409–417.  
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil

- [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):409-417.
- [11] Guo X F, Wei Z B, Wu Q T, et al. Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: Field experiments[J]. *Chemosphere*, 2016, 147: 412-419.
- [12] Kulikowska D, Gusiati Z M, Bułkowska K, et al. Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300:882-891.
- [13] 张 永, 廖柏寒, 曾 敏, 等. 表面活性剂在污染土壤修复中的应用[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2007, 33(3):348-352.  
ZHANG Yong, LIAO Bo-han, ZENG Min, et al. Application of surfactants to contaminated soil remediation[J]. *Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences)*, 2007, 33(3):348-352.
- [14] 朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 等. 淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9):3690-3696.  
ZHU Guang-xu, GUO Qing-jun, YANG Jun-xing, et al. Research on the effect and technique of remediation for multi-metal contaminated tailing soils[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9):3690-3696.
- [15] Pascual J A, Garcia C, Hernandez T, et al. Soil microbial activity as a biomarker of degradation and remediation processes[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(13):1877-1883.
- [16] Udovic M, Lestan D. EDTA and HCl leaching of calcareous and acidic soils polluted with potentially toxic metals: Remediation efficiency and soil impact[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(6):718-724.
- [17] 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 Guang-de, ZHANG Zhong-wen, JING Pei, et al. Leaching remediation of heavy metal contaminated fluvio-aquatic soil with tea-saponin [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(10):231-235.
- [18] Hu P J, Yang B F, Dong C X, et al. Assessment of EDTA heap leaching of an agricultural soil highly contaminated with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2014, 117:532-537.
- [19] 可 欣, 李培军, 张 昀, 等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, 18(3):601-606.  
KE Xin, LI Pei-jun, ZHANG Yun, et al. Heavy metals removal and its kinetics in contaminated soil under effects of EDTA washing[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(3):601-606.
- [20] 李 平, 王兴祥. 几种低分子量有机酸淋溶对土壤铝、硅及盐基离子淋失的影响[J]. 土壤, 2006, 38(4):441-447.  
LI Ping, WANG Xing-xiang. Effects of soil leaching with low molecular weight organic acids on leaching loss of soil aluminium, silicon and base ions[J]. *Soils*, 2006, 38(4):441-447.
- [21] 易龙生, 王文燕, 陶 治, 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.
- [22] 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, 20(6/7):1152-1157.
- [23] Prieto C, Lozano J C, Rodríguez P B, et al. Enhancing radium solubilization in soils by citrate, EDTA, and EDDS chelating amendments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250/251:439-446.
- [24] 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.
- [25] Guo X F, Zhang G X, Wei Z B, et al. Mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid as washing agent effectively remove Cd, Zn, Pb, and Cu from soils[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2017, 2:1-20.
- [26] 尹 雪, 陈家军, 蔡文敏. EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究[J]. 环境科学, 2014, 35(8):3097-3101.  
YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min. Evaluation of compounding EDTA and citric acid on remediation of heavy metals contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8):3097-3101.
- [27] 杨 刚, 李 燕, 巫 林, 等. 成都平原表层水稻土重金属污染健康风险分析[J]. 环境化学, 2014, 33(2):269-275.  
YANG Gang, LI Yan, WU Lin, et al. Concentration and health risk of heavy metals in topsoil of paddy field of Chengdu Plain[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(2):269-275.
- [28] 李 冰, 王昌全, 谭 婷, 等. 成都平原土壤重金属区域分布特征及其污染评价[J]. 核农学报, 2009, 23(2):308-315.  
LI Bing, WANG Chang-quan, TAN Ting, et al. Regional distribution and pollution evaluation of heavy metal pollution in topsoils of the Chengdu Plain[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2009, 23(2):308-315.
- [29] 秦普丰, 廖柏寒, 雷 鸣, 等. 两种形态分析法对 EDTA 萃取前后土壤重金属的生物可利用性分析[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3):722-727.  
QIN Pu-feng, LIAO Bo-han, LEI Ming, et al. Bioavailabilities of heavy metals in two contaminated soils before and after extracted with EDTA using two sequential extraction procedures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3):722-727.
- [30] 孙 涛, 毛霞丽, 陆扣萍, 等. 柠檬酸对重金属复合污染土壤的浸提效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(8):2573-2581.  
SUN Tao, MAO Xia-li, LU Kou-ping, et al. Removal of heavy metals from co-contaminated soil by washing with citric acid[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(8):2573-2581.
- [31] Chen Y, Zhang S R, Xu X X, et al. Effects of surfactants on low-molecular-weight organic acids to wash soil zinc[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23:4629-4638.
- [32] González I, Cortes A, Neaman A, et al. Biodegradable chelate enhances the phytoextraction of copper by *Oenothera picensis* grown in copper-contaminated acid soils[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(4):490-496.
- [33] Wang G Y, Zhang S R, Xu X X, et al. Efficiency of nanoscale zero-valent iron on the enhanced low molecular weight organic acid removal Pb from contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 117(1):617-624.