

农田土壤重金属淋洗剂筛选与效应分析

杨文俊¹, 辜娇峰^{1,2}, 周航^{1,2}, 黄芳¹,
王诗龙¹, 张竞颐¹, 龙坚^{1,2}, 袁腾跃¹, 廖柏寒^{1,2}

(1.中南林业科技大学环境科学与工程学院,长沙 410004;2.稻米品质安全控制湖南省工程实验室,长沙 410004)

摘要: 为分析不同淋洗剂在不同淋洗条件下对重金属淋洗效果的影响,采用振荡淋洗法对比研究4种淋洗剂(柠檬酸(CA)、酒石酸(TA)、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)和氨三乙酸三钠盐(NTA))不同浓度、淋洗时间、pH和固液比对重金属复合污染农田土壤中Pb、Cd、Cu和Zn的淋洗效果及单因素最佳淋洗条件下土壤淋洗前后重金属不同形态含量的变化。结果表明,CA和TA的最佳淋洗浓度为0.3 mol/L,EDTA和NTA为0.05 mol/L;CA和NTA的最佳淋洗时间为480 min,EDTA和TA为720 min;4种淋洗剂的最佳淋洗pH均为3,最佳固液比均为1:20。单因素最佳淋洗条件下,EDTA对土壤重金属去除效果最佳,对Pb、Cd、Zn和Cu的去除率分别为67.4%、61.0%、13.8%和76.0%;NTA效果次之,去除率分别为41.6%、42.4%、9.9%和54.3%。土壤重金属去除率随淋洗剂pH的降低而升高,随固液比的增加而增加,随淋洗剂CA与TA浓度增大而增大。淋洗剂对土壤重金属的解吸动力学曲线符合准二级动力学模型,解吸过程为化学解吸,且解吸反应速率受土壤重金属含量与淋洗剂浓度控制。土壤重金属在淋洗剂作用下的解吸速率为Cd>Pb≈Zn≈Cu。EDTA和NTA淋洗显著降低土壤中Pb、Cd、Zn和Cu铁锰氧化态和有机结合态的含量,CA和TA显著降低Pb、Cd、Zn和Cu铁锰氧化态的含量。淋洗剂对重金属的去除效率为EDTA>NTA>CA>TA。

关键词: 淋洗; 重金属; 动力学模型; 农田土壤

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1009-2242(2019)04-0321-08

DOI:10.13870/j.cnki.stbxb.2019.04.045

Screening and Effect Analysis of Eluents Removing Heavy Metals from Paddy Soil

YANG Wenjun¹, GU Jiaofeng^{1,2}, ZHOU Hang^{1,2}, HUANG Fang¹,

WANG Shilong¹, ZHANG Jingyi¹, LONG Jian^{1,2}, YUAN Tengyue¹, LIAO Bohan^{1,2}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004; 2.Hunan Engineering Laboratory for Control of Rice Quality and Safety, Changsha 410004)

Abstract: To study the removal effects of different eluents on heavy metals contaminated soil with different leaching conditions, a batch experiment was conducted to compare the effects of four eluents (citric acid (CA), tartaric acid (TA), ethylene diaminetetra acetic acid disodium salt (EDTA), and triacetintrisodium salt (NTA)) on removing heavy metals (Pb, Cd, Cu and Zn) from a paddy soil at different concentrations, leaching time, pH values and solid-liquid ratios. Changes in fractions of heavy metals in soil before and after leaching with eluents were analyzed at single factor optimal leaching conditions. The results showed that the optimum leaching concentrations were 0.3 mol/L CA and TA, and were 0.05 mol/L for EDTA and NTA; the optimal leaching time was 480 min for CA and NTA, and was 720 min for EDTA and TA; the optimum leaching pH value was 3 for all 4 eluents; and the optimum solid-liquid ratio was 1:20 for all 4 eluents. At the single factor optimal leaching conditions, EDTA had the best effects removing heavy metals from paddy soil, and the removal rates were 67.4%, 61.0%, 13.8% and 76.0% for Pb, Cd, Zn and Cu, respectively, followed by NTA, and the removal rates were 41.6%, 42.4%, 9.9% and 54.3%, respectively. The removal rates of heavy metals increased with the decreasing elution pH values, with the increasing solid-liquid ratios, and with the increasing CA and TA concentrations. The desorption kinetics curves of the eluents

收稿日期:2019-02-21

资助项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0801105);中央级科研院所基本科研业务费专项(Y2018LM18)

第一作者:杨文俊(1995—),男,在读硕士研究生,主要从事土壤污染与控制研究。E-mail:646309109@qq.com

通信作者:辜娇峰(1979—),女,博士,讲师,主要从事土壤污染与控制研究。E-mail:gujiaofeng@163.com

廖柏寒(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事土壤污染与控制研究。E-mail:liaobh1020@163.com

removing heavy metals from paddy accorded with the pseudo second-order kinetic model. The desorption process was mainly a chemical desorption, and the desorption rates were controlled by heavy metal contents in soil and eluent concentrations. The desorption rates of heavy metals from soil followed the sequence of $\text{Cd} > \text{Pb} \approx \text{Zn} \approx \text{Cu}$. EDTA and NTA leaching significantly reduced the contents of iron/manganese oxidation and organic binding fractions of Pb, Cd, Zn and Cu, and CA and TA leaching significantly decreased the contents of iron/manganese oxidation fraction of these four heavy metals. The efficiency of the eluents removing heavy metals was $\text{EDTA} > \text{NTA} > \text{CA} > \text{TA}$.

Keywords: leaching; heavy metal; kinetic model; paddy soil

随着工农业的快速发展,由采矿、冶炼、化工生产和过度使用化肥等人类活动所带来的农田土壤重金属污染是我国环境污染的主要问题之一^[1]。重金属在土壤环境中具有隐蔽性、滞后性、不可逆性、无法被微生物分解和毒性强等特征,经农作物根系吸收后由木质部转运进入农作物体内,降低作物产量和品质,并通过食物链进入人体,引起人体一系列的生理和病理改变^[2]。因此,探究如何有效控制农田土壤重金属污染问题迫在眉睫。

土壤淋洗技术是一项高效、快速的土壤修复技术,能将大部分重金属通过化学试剂从土壤固相中转移至土壤液相中,从而提高其去除效率或生物可利用性^[3],为后期土壤的再次利用提供机会。常见的土壤淋洗剂主要分为无机化合物(HCl 、 FeCl_3 等)、络合剂(乙二胺四乙酸二钠盐 EDTA、氨三乙酸三钠 NTA 等)、低分子有机酸(柠檬酸 CA、酒石酸 TA 等)、表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠 SDBS、鼠李糖脂等)等^[4]。近年来,国内外学者对场地污染土壤的化学淋洗剂选择进行了大量研究。有研究^[5]表明,EDTA 能有效淋洗出土壤中的 Pb、Cd、Zn 和 Cu。NTA 作为一种环境易降解的络合剂,也被证明能较好地改变土壤中 Pb 和 Cd 的赋存形态^[6]。Wuana 等^[7]使用 CA 和 TA 淋洗重金属污染土壤,发现 CA 和 TA 对重金属有一定的去除效果,且去除效果表现为 $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$ 。土壤淋洗修复技术的淋洗效果不只受到不同类型和不同种类的淋洗剂影响,良好淋洗条件的确定也非常重要。例如,在 Pb、Cd、Zn 和 Cu 复合污染土壤中,EDTA 的淋洗效率在浓度为 5 mmol/L、淋洗时间 1 h、液固比为 1 : 2.5 时最佳^[8]。在 Cu、Zn、Ni 和 Cr 污染土壤中,0.2 mol/L 草酸与 0.2 mol/L EDTA 复配,在 pH 为 6、液固比为 5、淋洗时间为 4 h 时,各类重金属去除率达到最大^[9]。虽然前人对淋洗条件的影响做了一些探索,但关于淋洗前后土壤重金属赋存形态变化的分析讨论与淋洗过程中重金属解吸动力模型的探讨并不多。本研究针对重度重金属复合污染农田土壤,选用 CA、TA、NTA 和 EDTA 4 种广泛用于场地污染的淋洗剂,对比研

究其在不同试验参数设置条件下的重金属洗脱能力,分析淋洗剂解吸重金属的动力学过程和单因素最佳作用条件下重金属的赋存形态变化,明确适宜的淋洗剂选用及参数设置,为后期辅助植物修复提升效率,并为重金属污染农田土壤治理和土壤淋洗技术提供实践依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为 Pb、Cd、Zn 和 Cu 复合污染农田土壤,土壤类型为红壤,采自湘东某重度污染农田($28^{\circ}17'46''\text{N}$, $113^{\circ}51'46''\text{E}$)。土样风干后,粉碎过 2 mm 筛,混匀,保存待测。所有化学试剂均为分析纯,调节 pH 所用 HNO_3 、 NaOH 和 CA、TA、EDTA 由国药集团化学试剂有限公司提供,NTA 由广州穗欣化工有限公司提供。供试土壤基本理化性质为:pH 5.55,有机质含量 37.84 g/kg;阳离子交换量(CEC)37.84 cmol/kg,土壤 Pb、Cd、Zn 和 Cu 全量分别为 347.56, 2.97, 393.66, 255.16 mg/kg;酸可提取态 Pb、Cd、Zn 和 Cu 含量分别为 18.29, 0.76, 24.16, 21.53 mg/kg。

1.2 试验方法

1.2.1 单因素筛选试验 于 2018 年 5 月进行试验,设置淋洗剂浓度、溶液 pH、固液比和淋洗时间 4 个单因素,共设置 4 组试验,其中淋洗剂浓度、溶液 pH 和淋洗时间 3 组试验中固液比设置为 1 : 10。第 1 组自变量为淋洗剂浓度,设置 8 个梯度(0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 mol/L),淋洗时间为 240 min,并调节 pH 为 5;第 2 组自变量为时间,设置 9 个处理时间(2, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 480, 720 min),淋洗剂浓度为 0.05 mol/L,并调节 pH 为 5;第 3 组自变量为溶液 pH,设置 5 个 pH(3, 4, 5, 6, 7),淋洗剂浓度和淋洗时间分别设置为 0.05 mol/L 和 240 min;第 4 组自变量为固液比,设置 7 种比例(1 : 2.5, 1 : 5, 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20, 1 : 25, 1 : 30),其中淋洗浓度、溶液 pH 和淋洗时间设置为 0.05 mol/L、5 和 240 min。每种处理准确称取 2.00 g 供试土壤于 100 mL 离心管中,3 次重复,同时做空白试验。配制溶液添加入离心管后按上述参数进行振荡,

转速为 200 r/min,振荡完成后于转速为 4 000 r/min 离心机中离心,液体过滤保存待测。

1.2.2 单因素最佳条件淋洗试验 选取 4 组试验中对重金属去除率最高的淋洗条件组配,进行土壤重金属活化试验,同时设置去离子水浸洗为对照组 CK。淋洗液离心过滤后保存液体待测。淋洗后土壤,用饱和 NaCl 溶液洗净残余淋洗剂后,自然风干、粉碎,保存待测。

1.3 样品分析方法

土壤 pH、有机质(OM)、阳离子交换量(CEC)、重金属全量参考鲁如坤^[10]的《土壤农化分析法》测定。土壤的重金属形态使用修正 BCR 连续提取法^[11]分析。消解溶液中重金属含量采用 ICP-AES(ICP 6300, Thermo)测定。所有样品分析过程以国家标准物质土壤(GBW(E)—070009)进行质量控制分析,同时做空白试验。Pb、Cd、Zn 和 Cu 的回收率分别为 98.0%~100.5%,99.2%~100.3%,97.3%~101.6%和 98.4%~100.9%。

1.4 数据处理

使用 SPSS 19.0 软件进行数据统计分析,文中数据表示为平均值±标准偏差($n=3$)。使用单因素 ANOVA 中 Duncan 多重比较($P<0.05$)分析各处理间差异,Person 系数分析数据间的相关关系。应用 Origin 9.0 软件进行图形处理和动力学模型拟合。各处理中重金属去除率计算公式为:

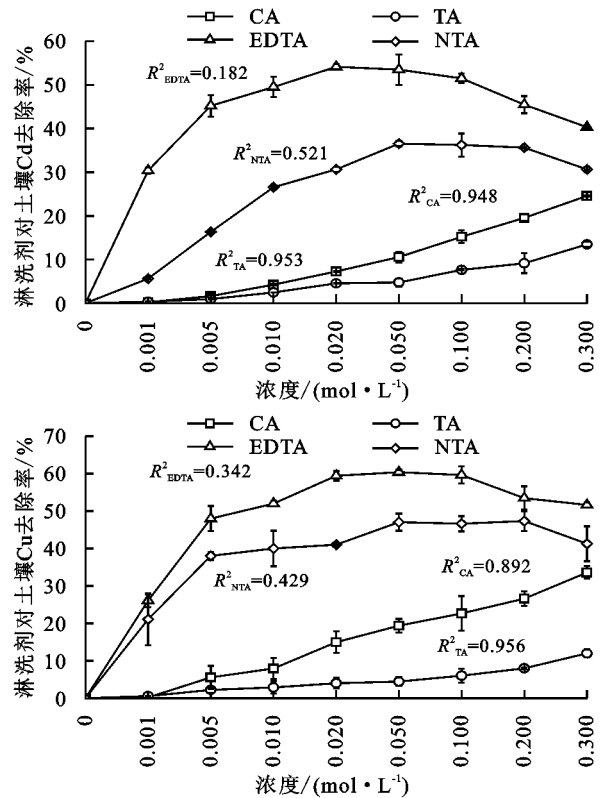
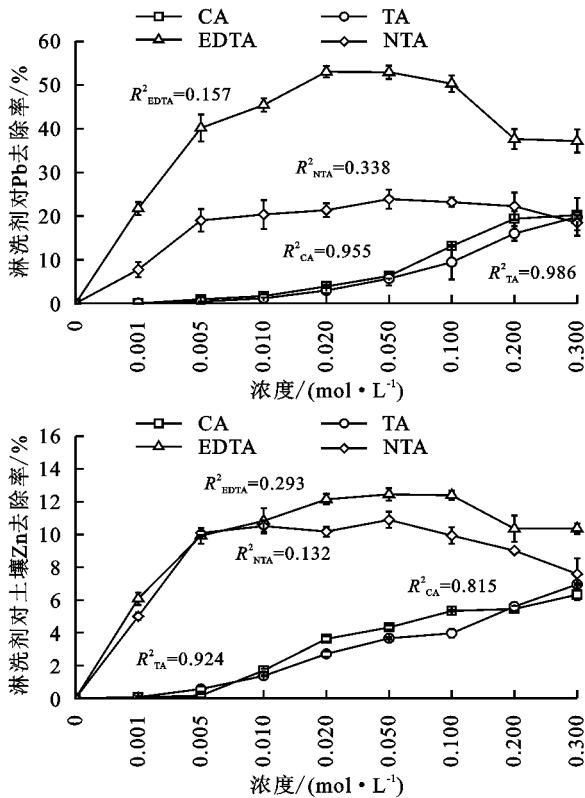
$$\text{重金属去除率} = (C \times V) / (M \times m) \times 100\%$$

式中: C 为回收溶液中重金属浓度(mg/L); V 为回收溶液体积(L); M 为土壤重金属含量(mg/kg); m 为土壤质量(kg)。

2 结果与分析

2.1 不同条件下淋洗剂对土壤中 Pb、Cd、Zn 和 Cu 去除效果的影响

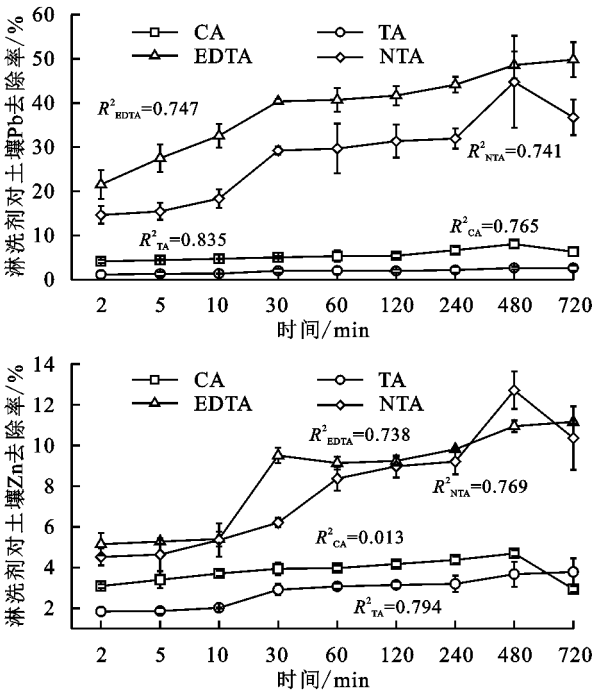
2.1.1 淋洗剂浓度 由图 1 可知,EDTA 与 NTA 在不同浓度下对土壤重金属的去除率呈现先迅速上升再缓慢下降的趋势,在 0.05 mol/L 浓度下达到最大去除率,其中 EDTA 对土壤 Pb、Cd、Zn 和 Cu 去除率分别为 52.9%,53.5%,12.5%和 60.4%,NTA 为 23.9%,36.6%,10.9%和 47.0%。CA 与 TA 对重金属的去除率随淋洗剂浓度的增加而持续上升,在 0.3 mol/L 的浓度下去除率达到最高,其中 CA 对土壤 Pb、Cd、Zn 和 Cu 去除率分别为 20.3%,24.6%,6.3%和 33.6%,TA 分别为 19.8%,13.5%,7.0%和 12.0%。试验结果表明,在不同浓度下,EDTA 对土壤重金属的去除效果最佳,重金属总去除率表现为 EDTA>NTA>CA>TA。CA 和 TA 淋洗中浓度与去除率呈显著正相关关系($P<0.05$),EDTA 与 NTA 淋洗中浓度与去除率无相关性。由上可知,EDTA 与 NTA 的最佳淋洗浓度为 0.05 mol/L,CA 与 TA 为 0.3 mol/L。



注: R^2 为相关系数, $n=8$, $R_{0.05}^2=0.707$, $R_{0.01}^2=0.834$ 。

图 1 4 种淋洗剂浓度对土壤重金属去除效果的影响

2.1.2 淋洗时间 4 种淋洗剂在不同淋洗时间下对重金属的去除率见图 2。由图 2 可知,同一淋洗剂对 4 种重金属淋洗达到去除率最高的时间相同,CA 与 NTA 对重金属最大去除率在 480 min,而 EDTA 与 CA 的对重金属最大去除率在 720 min。对



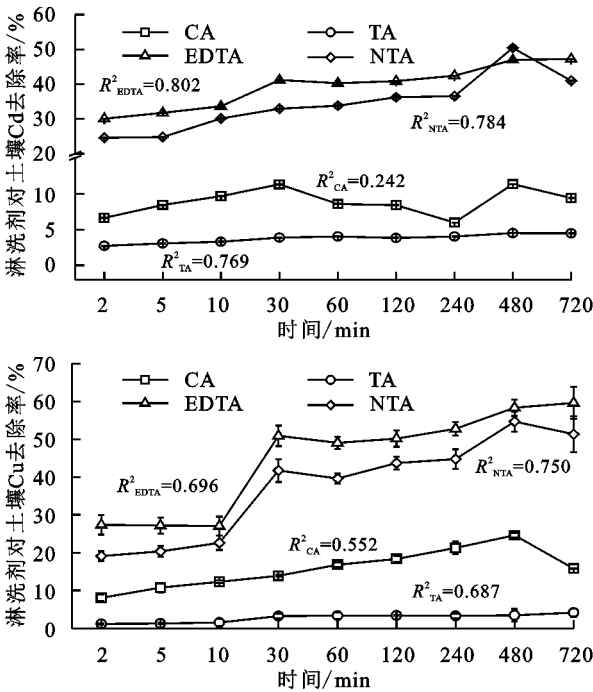
注: $n=9$, $R_{0.05}^2=0.666$, $R_{0.01}^2=0.798$ 。

图 2 4 种淋洗剂淋洗时间对土壤重金属去除效果的影响

2.1.3 淋洗液 pH CA、TA 自身的 pH 为 0~2,属于酸性物质;EDTA 的 pH 为 4~5,属于弱酸性物质;NTA 的 pH 为 12~13,属于碱性物质。直接将 CA、TA 与 NTA 添加入大田容易改变土壤理化性质,故调节至较为合理的 pH 范围。淋洗液 pH 对土壤重金属去除率的影响见图 3。CA 与 TA 在 pH 由 4 上升到 5 时重金属解吸量大幅减少。CA、TA 和 EDTA 对重金属去除率呈现随淋洗液 pH 降低而逐渐升高的趋势,具有显著负相关关系($P<0.05$)。调节 NTA pH 为 3~7 时,淋洗效果变化较小,仅有 Pb 与 pH 存在显著负相关关系($P<0.05$)。淋洗液 pH 为 3 时,CA 对 Pb、Cd、Zn 和 Cu 的去除率分别为 4.5%,21.8%,4.8%和 17.2%,TA 分别为 13.4%,20.2%,5.8%和 14.3%,EDTA 分别为 46.6%,52.3%,10.8%和 56.4%,NTA 分别为 29.6%,35.8%,7.4%和 38.8%。

2.1.4 淋洗固液比 淋洗剂不同固液比对土壤重金属去除率见图 4。在固液比从 1:2.5 上升到 1:30 时,4 种重金属的去除率基本呈现随固液比增大而增大并趋于平衡的趋势,而 CA 固液比超过 1:20 后,土壤中 Cd 和 Zn 的解吸率反而下降。在固液比为 1:20 时,CA 对 Pb、Cd、Zn、Cu 的去除率分别为 10.9%,21.5%,5.4%和 21.3%,TA 分别为 2.2%,

土壤 Pb、Cd、Zn 和 Cu 的最大去除率 CA 分别为 8.0%,11.3%,4.7%,24.6%,TA 分别为 2.7%,4.5%,3.8%和 4.1%,EDTA 分别为 48.8%,47.2%,11.2%和 59.6%,而 NTA 分别为 44.8%,50.4%,12.7%和 54.7%。



6.8%,2.7%和 3.0%,EDTA 分别为 32.5%,43.8%,7.8%和 53.0%,NTA 分别为 23.5%,37.0%,6.8%和 31.5%。根据淋洗能力与经济效益选择 1:20 作为最佳淋洗固液比。

2.2 重金属解吸动力学分析

为进一步分析时间与重金属解吸量变化的关系,明确淋洗剂下重金属的解吸类型,对重金属的解吸做动力学方程拟合。结果表明,二级动力学模型能较好地代表淋洗剂下重金属的解吸过程,拟合结果均在 0.939 以上(表 1),这说明解吸过程为化学解吸且解吸反应速率受土壤重金属含量与淋洗剂的浓度控制。重金属的平衡解吸量大致呈 EDTA>NTA>CA>TA 的趋势,重金属平衡解吸量与 2.1.2 中 4 种淋洗剂解吸重金属最大值趋于一致。比较二级动力学速率常数 k ,重金属在淋洗剂存在下的解吸速率为 Cd>Pb≈Zn≈Cu,CA 和 TA 对重金属的解吸速率远大于 EDTA 和 NTA。

2.3 单因素最佳淋洗条件下 4 种淋洗剂对土壤重金属的去除效果

单因素试验结果表明,CA 与 TA 的最佳淋洗浓度为 0.3 mol/L,NTA 与 EDTA 的最佳淋洗浓度为 0.05 mol/L;CA 与 NTA 的最佳淋洗时间为 480

min,TA 与 NTA 的最佳淋洗时间为 720 min;4 种淋洗剂的最佳淋洗 pH 均为 3;4 种淋洗剂的最佳淋洗固液比均为 1 : 20。4 种淋洗剂分别在其单因素最佳淋洗条件下对土壤重金属的去除率见图 5。4 种淋洗剂去除重金属的效果与空白对照相比存在显著性差异($P<0.05$)。EDTA 对土壤重金属去除效果最佳,

对 Pb、Cd、Zn 和 Cu 的去除率分别为 67.4%,61.0%,13.8%和76.0%;NTA 效果次之,去除率分别为 41.6%,42.4%,9.9%和 54.3%;CA 与 TA 对于重金属的去除率均小于 EDTA 和 NTA,CA 与 TA 对于 Pb 和 Zn 的淋洗效果大致相同,CA 对于 Cd 与 Cu 的淋洗效果优于 TA,具有显著性差异($P<0.05$)。

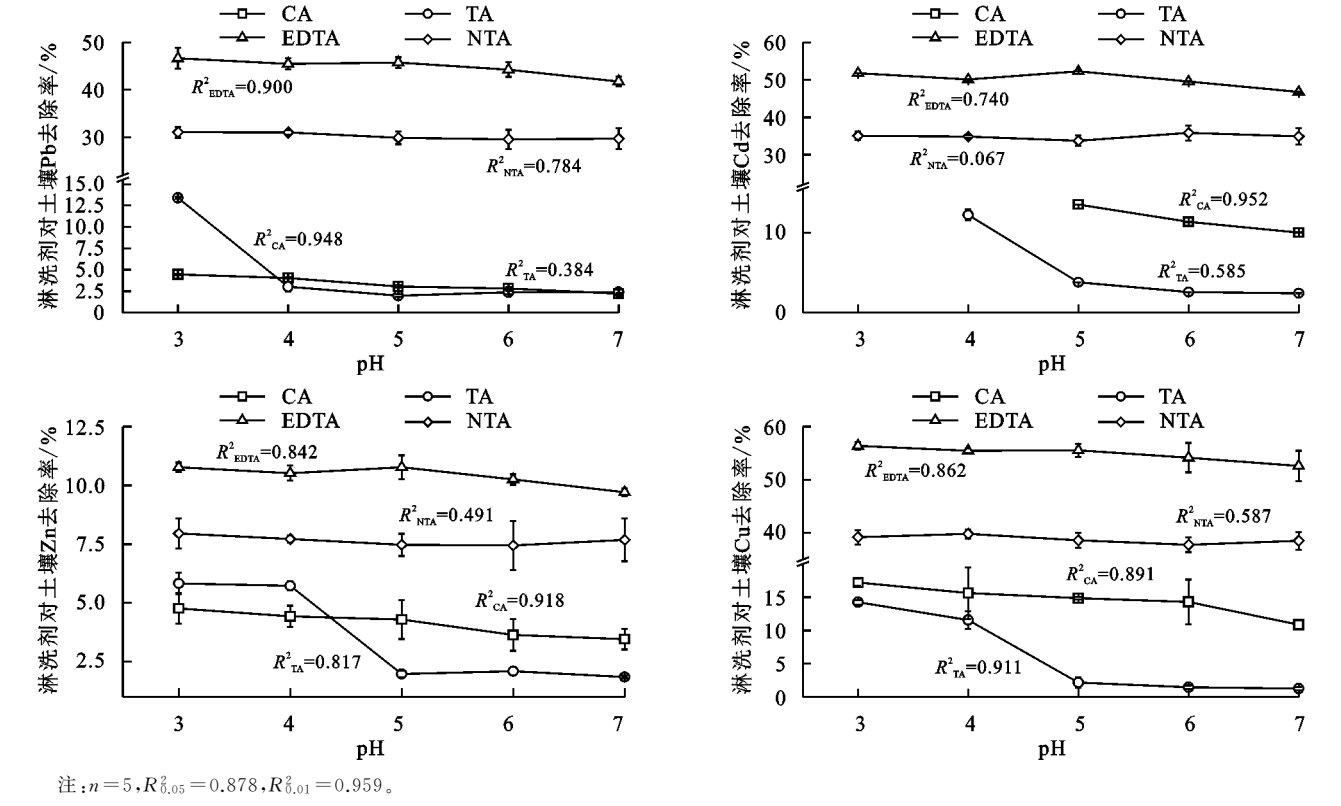


图3 4种淋洗剂 pH 对土壤重金属去除效果的影响

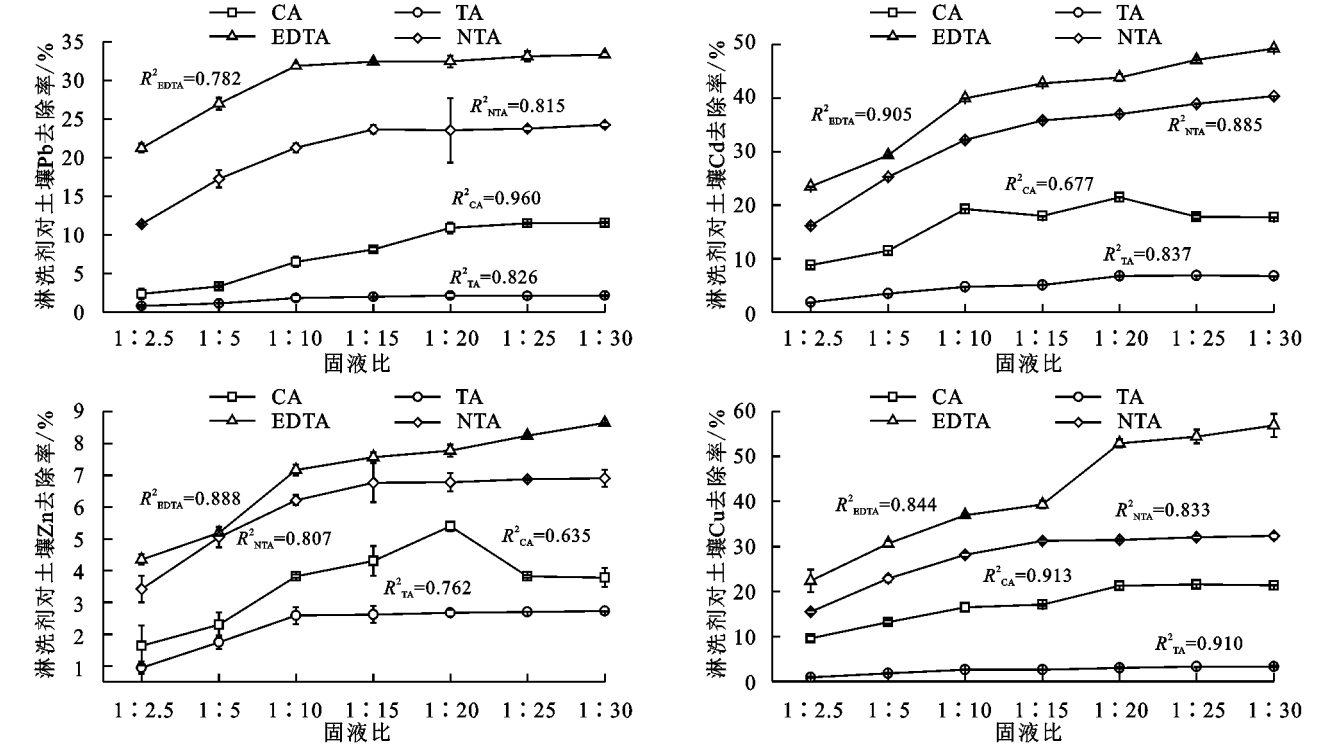
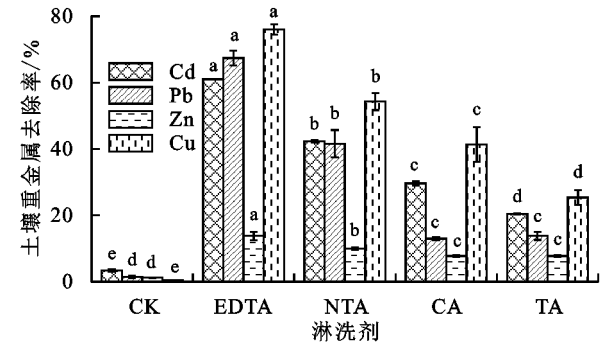


图4 4种淋洗剂固液比对土壤重金属去除效果的影响

表 1 重金属解吸准二级动力学方程的拟合特征

重金属 类型	CA			TA			EDTA			NTA		
	Q_e	$k \times 10^2$	R^2	Q_e	$k \times 10^2$	R^2	Q_e	$k \times 10^2$	R^2	Q_e	$k \times 10^2$	R^2
Pb	23.590	0.76	0.979	9.315	0.59	0.994	173.611	0.12	0.998	136.054	0.040	0.980
Cd	0.289	23.00	0.943	0.134	167.80	0.998	1.408	17.10	0.998	1.292	5.200	0.981
Zn	12.845	0.41	0.939	14.894	0.41	0.996	44.189	0.46	0.997	43.668	0.015	0.981
Cu	45.025	0.27	0.943	10.171	0.53	0.986	152.905	0.05	0.998	134.770	0.050	0.995

注:准二级动力学方程为 $T/Q_T = T/Q_e + 1/kQ_e^2$; T 为时间(min); Q_T 为 T 时刻时重金属解吸量(mg/kg); T/Q_T 为积分后时间增量与解吸量增量的比值; Q_e 为平衡解吸量(mg/kg); k 为准二级动力学速率常数; $n=9$, R^2 为相关系数。



注:图中不同小写字母表示同一重金属不同处理差异显著($P<0.05$)。

图 5 单因素最佳淋洗条件下 4 种淋洗剂对于土壤重金属的去除率

2.4 淋洗剂淋洗对土壤中重金属形态的影响

对在单因素最佳淋洗条件下淋洗的土壤重金属赋存形态进行分析(表 2)发现,除 TA 未降低 Pb 残

渣态含量外,4 种淋洗剂显著降低 Pb 所有赋存形态的含量($P<0.05$),其中淋洗剂对 Pb 铁锰氧化态比例降低最大,CA、TA、EDTA 和 NTA 的 Pb 铁锰氧化态含量对比原土分别降低 59.2%,50.7%,89.8%和 60.8%。淋洗剂显著降低 Cd 除残渣态外 3 种赋存形态含量($P<0.05$),对 Cd 酸可提取态比例降低最大,对比原土分别降低72.4%,51.3%,79.0%和 71.1%。EDTA 和 NTA 显著降低了 Zn 的 4 种赋存形态含量,而 CA 和 TA 仅显著降低Zn 铁锰氧化态和残渣态的含量($P<0.05$)。淋洗剂显著降低 Cu 铁锰氧化态和有机结合态含量,且 EDTA 和 NTA 显著降低 Cu 残渣态含量($P<0.05$)。对 Cu 铁锰氧化态比例降低最大,CA、TA、EDTA 和 NTA 的 Cu铁锰氧化态含量对比原土分别降低 80.4%,58.2%,93.0%和 79.9%。

表 2 单因素最佳淋洗条件下淋洗前后土壤重金属形态含量变化						单位:mg/kg
重金属种类	淋洗剂种类	酸可提取态	铁锰氧化态	有机结合态	残渣态	总量
Pb	原土	18.29±0.45a	39.44±4.53a	135.05±1.29a	154.77±1.41a	347.57±2.30a
	CK	17.92±1.10a	33.69±2.61b	129.10±2.13ab	155.32±0.23a	336.03±6.2b
	CA	14.86±0.35b	16.08±3.30c	125.41±3.26b	146.18±3.29b	302.53±1.25c
	TA	14.32±1.03b	19.46±3.85c	119.39±2.13c	151.34±5.12ab	304.51±2.23c
	EDTA	11.92±0.36c	4.04±1.97d	26.64±4.56e	71.01±4.35d	113.62±2.56e
	NTA	12.97±0.13c	15.46±1.29c	62.18±6.58d	112.55±2.03c	203.17±4.36d
Cd	原土	0.76±0.05a	0.96±0.01a	0.73±0.02a	0.51±0.03ab	2.97±0.01a
	CK	0.73±0.02a	0.95±0.02a	0.73±0.01a	0.52±0.01ab	2.93±0.02a
	CA	0.21±0.02c	0.63±0.05c	0.69±0.06a	0.55±0.01a	2.09±0.02c
	TA	0.37±0.05b	0.85±0.02b	0.58±0.04b	0.55±0.04a	2.36±0.01b
	EDTA	0.16±0.01c	0.15±0.02e	0.18±0.01d	0.47±0.09b	0.96±0.03e
	NTA	0.22±0.02c	0.51±0.06d	0.44±0.03c	0.56±0.01a	1.73±0.02d
Zn	原土	24.16±1.28ab	24.71±2.68a	64.16±6.33b	280.63±1.80a	393.67±3.26a
	CK	22.45±0.65ab	23.49±1.74a	62.36±1.23bc	280.45±2.65a	388.75±1.36a
	CA	20.11±3.34b	18.92±0.84b	78.62±3.61a	245.56±2.81c	363.22±5.23b
	TA	25.71±3.38a	18.28±1.13b	60.60±2.49bc	258.54±5.45b	363.15±2.22b
	EDTA	15.06±2.72c	12.77±1.23c	63.05±4.90b	248.46±9.71bc	339.35±1.57d
	NTA	15.42±2.53c	15.00±0.36c	56.23±1.82c	267.92±5.54b	354.59±2.53c
Cu	原土	21.53±1.28a	28.02±2.53a	184.09±3.33a	21.50±1.79c	255.17±0.13a
	CK	20.67±0.69a	28.36±2.18a	183.55±1.36a	21.98±2.17c	254.03±2.36a
	CA	16.56±3.40ab	5.50±0.84c	79.93±3.61c	47.66±2.81a	149.67±5.40c
	TA	19.29±2.86ab	11.72±1.13b	121.46±2.49b	37.98±5.45b	190.48±2.22b
	EDTA	18.68±2.68ab	1.95±0.03d	36.10±1.90d	4.54±0.13e	61.29±1.52e
	NTA	20.44±0.27ab	5.63±0.36c	77.95±1.82c	12.70±1.54d	116.74±2.52d

注:表中数据为平均值±标准差;数据后不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

3 讨论

3.1 淋洗条件对淋洗效果的差异分析

有研究^[12]表明,增加淋洗剂的浓度会提升淋洗

效率,本试验中 TA 和 CA 的作用效果符合这一规律,但 EDTA 与 NTA 并不符合。EDTA 与 NTA 的最佳淋洗浓度为 0.05 mol/L,当 EDTA 与 NTA 浓度高于此值时,淋洗效果呈现略微下降的趋势(图

1),这可能是因为当浓度继续增大时,显著提升土壤矿物氧化物的流动性,Fe和Ca元素的溶解性显著增强,尤其是 Fe^{3+} 被淋洗剂大量提取^[13],会使得目标重金属与络合剂的络合相应减少^[14]。另外,淋洗剂中存在的 Na^+ 使得络合物的稳定性降低,同时抑制重金属的解吸^[15]。

重金属在土壤中的解吸、再吸附与淋洗剂的淋洗时间相关^[16]。在本试验中TA与EDTA在720 min均未达到解吸平衡,呈现随时间上升去除量逐渐升高的趋势(图2)。添加TA和EDTA后,随着淋洗时间延长,土壤重金属解吸量持续增大,重金属解吸量始终大于再吸附量;在10~30 min时间段,4种淋洗剂对土壤重金属的淋洗量大大提升,是因为此时属于解吸快反应过程,重金属主要解吸类型为静电吸附态解吸,解吸反应充分^[17]。在30~480 min的时间段,重金属去除率缓慢上升或保持不变,此时属于解吸慢反应过程,重金属主要解吸类型为专性吸附态解吸,同时伴随解吸与再吸附^[17]。使用CA或NTA进行淋洗,土壤重金属在720 min的解吸量相比480 min时明显下降,这是因为随着淋洗时间的不断延长,重金属解吸速率不断减小,此时重金属的再吸附速率>重金属解吸速率导致^[17]。

试验中CA、TA和EDTA的淋洗效果随土壤pH的降低而增强(图3),这是因为土壤pH降低,土壤表面电荷密度增大或者多核类型反应和重金属的氢氧化物沉淀引起土壤胶体对金属阳离子的吸附性减弱,使得金属阳离子在土壤表面的滞留量降低^[18]。其次,淋洗剂也会与污染土壤中金属成分相互作用,通过表面官能团在土壤固体中的质子化作用,促使金属离子释放并且与溶液中氢离子发生交换反应,氢离子浓度越大,土壤胶体中释放的金属离子会更多^[19]。随着溶液pH的降低,碳酸盐结合态的重金属溶解性增强,大大增强金属与淋洗剂的配位^[20],这也会促进土壤中重金属的释放。CA与TA在pH增大至5后重金属解吸量明显减少,表明不宜把低分子有机酸调节至弱酸性,弱酸环境影响低分子有机酸的淋洗效果。

在不改变淋洗剂浓度下增大淋洗剂固液比即增加淋洗剂的量,淋洗效果随固液比的增大而提升,这表明淋洗剂用量的增加可以与土壤重金属充分络合,更为有效地去除重金属。当然,在实际应用中应充分考虑经济效益与后续处理,科学有效地设置淋洗剂固液比。

3.2 淋洗剂对重金属去除效果差异

虽然4种淋洗剂都具有去除重金属的能力,但其去除能力有一定差异。EDTA与NTA是多配位络合剂,含有多个 $-\text{COOH}$ 基团,能将土壤颗粒和土壤胶体内的重金属淋洗至溶液中并与其形成稳定的

可溶性络合物^[21]。CA与TA向土壤中引入大量 H^+ 离子,降低土壤的pH,依靠 H^+ 离子的溶解作用,与重金属阳离子在土壤胶体形成竞争,减少土壤对重金属阳离子的专性吸附和静电吸附;CA与TA还含有的多个羧基和羟基基团,能与重金属阳离子结合形成稳定的有机配位体,能有效抑制土壤对金属的吸附^[22]。淋洗效果 $\text{EDTA} > \text{NTA}$,这可能是因为EDTA含有4个羧基基团而NTA含有3个羧基基团。EDTA具有6个结合位点而NTA只有4个,结合位点越多意味着供体原子数量更多,2个或2个以上的供体原子与金属阳离子结合可以形成1个以上的环,环数越多络合物更稳定,其萃取能力就越强^[23]。淋洗效果 $\text{CA} > \text{TA}$ 的原因可能是CA为三羧酸有机酸而TA为二羧酸有机酸,同时CA的一级解离常数小于TA。有研究^[23]表明,低分子有机酸的一级解离常数越小,对重金属的解吸效果越好。在本试验中淋洗剂对土壤重金属的去除率较之前人^[7]的研究结果有所降低(图5),这可能与供试土壤有机质含量较高有关,因为较高的有机质为土壤对重金属的吸附提供了更多的专性吸附位点,使得重金属去除难度上升^[24]。

淋洗剂作用后,重金属的酸可提取态和铁锰氧化物态均显著降低(表2),这源于重金属的酸可提取态最易被土壤释放,铁锰氧化物结合态在还原性条件下也容易被释放^[25]。低分子有机酸几乎很难解吸残渣态重金属^[26],原土中的Pb和Zn的残渣态含量占总Pb和总Zn的44.53%和71.28%,这可能是CA和TA对Pb和Zn的去除率不高的原因。EDTA与NTA对重金属4种赋存形态的解吸量显著大于CA与TA,这与Wuana等^[7]的研究结果一致,因为多配位基络合剂作用络合位点和稳定环状络合物数量多于低分子有机酸,导致络合物稳定性更高^[7]。

4 结论

(1)淋洗剂对土壤重金属的去除效率为 $\text{EDTA} > \text{NTA} > \text{CA} > \text{TA}$ 。CA和TA的最佳淋洗浓度为0.3 mol/L,EDTA和NTA的为0.05 mol/L;CA和NTA的最佳淋洗时间为480 min,EDTA和TA的为720 min。4种淋洗剂的最佳淋洗pH都为3,最佳固液比都为1:20。

(2)土壤重金属去除率随淋洗剂pH的降低而增加,随固液比的增加而增加,随淋洗剂CA和TA的浓度增大而增大。

(3)淋洗剂对土壤重金属的解吸动力曲线符合准二级动力学模型,解吸过程为化学解吸。重金属在淋洗剂存在下的解吸速率为 $\text{Cd} > \text{Pb} \approx \text{Zn} \approx \text{Cu}$ 。

(4)单因素最佳淋洗条件下,EDTA对土壤重金属去除效果最佳,对Pb、Cd、Zn和Cu的去除率分别

为 67.4%, 61.0%, 13.8% 和 76.0%; NTA 效果次之, 去除率分别为 41.6%, 42.4%, 9.9% 和 54.3%。EDTA 和 NTA 淋洗显著降低 Pb、Cd、Zn 和 Cu 中铁锰氧化态和有机结合态重金属含量, CA 和 TA 淋洗显著降低 Pb、Cd、Zn 和 Cu 中铁锰氧化态含量。

参考文献:

- [1] Li Z, Ma Z, Kuijp T J V D, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 843-853.
- [2] Gu J F, Zhou H, Yang W T, et al. Effects of an additive (hydroxyapatite-biochar-zeolite) on the chemical speciation of Cd and As in paddy soils and their accumulation and translocation in rice plants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(9): 8608-8619.
- [3] Imoto Y, Yasutaka T, Someya M, et al. Influence of solid-liquid separation method parameters employed in soil leaching tests on apparent metal concentration[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 624: 96-105.
- [4] Tang X, Li Q, Wu M, et al. Review of remediation practices regarding cadmium-enriched farmland soil with particular reference to China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 646-662.
- [5] 王明新, 王彩彩, 张金永, 等. EDTA/纳米羟基磷灰石联合修复重金属污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(2): 396-405.
- [6] Lan J, Zhang S, Lin H, et al. Efficiency of biodegradable EDDS, NTA and APAM on enhancing the phytoextraction of cadmium by *Siegesbeckiaorientalis* L. grown in Cd-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(9): 1362-1367.
- [7] Wuana R A, Okieimen F E, Imborvungu J A. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2010, 7(3): 485-496.
- [8] 杨冰凡, 胡鹏杰, 李柱, 等. 重金属高污染农田土壤 EDTA 淋洗条件初探[J]. *土壤*, 2013, 45(5): 928-932.
- [9] 黄川, 李柳, 黄珊, 等. 重金属污染土壤的草酸和 EDTA 混合淋洗研究[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3480-3486.
- [10] 鲁如坤. 土壤农化分析法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [11] Alan M, Kara D. Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey[J]. *Talanta*, 2019, 194: 189-198.
- [12] Chauhan G, Pant K K, Nigam K D. Chelation technology: A promising green approach for resource management and waste minimization[J]. *Environmental Science Processes and Impacts*, 2014, 17(1): 12-40.
- [13] Kim E J, Jeon E K, Baek K. Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA[J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 274-283.
- [14] Qiao J, Sun H, Luo X, et al. EDTA-assisted leaching of Pb and Cd from contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 422-428.
- [15] Jiang J, Yang M, Gao Y, et al. Removal of toxic metals from vanadium-contaminated soils using a washing method: Reagent selection and parameter optimization[J]. *Chemosphere*, 2017, 180: 295-301.
- [16] 邓红侠, 杨亚莉, 李珍, 等. 不同条件下皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗修复[J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1445-1452.
- [17] 姚瑶, 张世熔, 王怡君, 等. 3 种环保型淋洗剂对重金属污染土壤的淋洗效果[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(7): 2039-2046.
- [18] Zhang W, Tong L, Yuan Y, et al. Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1): 578-587.
- [19] Begum Z A, Rahman I M, Tate Y, et al. Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylatechelants[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10): 1161-1170.
- [20] 李蕊, 冯流, 杨润田. 雨水作用下典型土壤中 Cd 的释放及其赋存的形态变化[J]. *环境化学*, 2013, 32(11): 2037-2043.
- [21] Zhang X, Zhong B, Shafi M, et al. Effect of EDTA and citric acid on absorption of heavy metals and growth of Moso bamboo[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(10): 1-7.
- [22] Hussain A, Kamran M A, Javed M T, et al. Individual and combinatorial application of Kocuriarhizophila and citric acid on phytoextraction of multi-metal contaminated soils by *Glycine max* L. [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2019, 159: 23-33.
- [23] Jani Y, Hogland W. Chemical extraction of trace elements from hazardous fine fraction at an old glasswork dump[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 825-830.
- [24] Janoš P, Vávrová J, Herzogová L, et al. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study[J]. *Geoderma*, 2010, 159(3/4): 335-341.
- [25] 高珂, 朱荣, 邹华, 等. 超声强化淋洗修复 Pb、Cd、Cu 复合污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(8): 2328-2337.
- [26] 罗冰, 张清东. 柠檬酸浸出土壤中铜、锌的优化设计[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(9): 3629-3634.