

低分子有机酸去除土壤中重金属条件的研究

杨海琳^{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, 长沙 410004; 2.中南林业科技大学林学院, 长沙 410004)

摘要:采用化学萃取实验,以湖南郴州柿竹园和湖南衡阳水口山矿区的重金属污染农田土壤为研究对象,采用柠檬酸、草酸、酒石酸作为低分子有机酸萃取剂,在一定的条件下对污染土壤中重金属进行萃取实验,确定各个单因素的适宜条件。结果表明,对于湖南郴州和衡阳两个污染地区土壤运用化学萃取技术萃取重金属来进行土壤修复是实际可行的;柠檬酸、酒石酸、草酸对各种土壤中的重金属都表现出了良好的萃取能力,是高效的土壤重金属萃取剂;单因素的适宜萃取条件为 100 mmol·L⁻¹ 有机酸溶液,固液比 1:5,恒定温度 35 ℃,pH 为 3,反应时间 24 h,且萃取率随着电解质浓度的增大而提高;土壤中重金属存在形态与萃取效果有一定的相关性,稳定态(残渣态、硫化物和有机结合态、铁-锰氧化物结合态)金属含量高,表现为较低的萃取率;反之,萃取率高;柠檬酸、草酸、酒石酸 3 种萃取剂均能有效地降低衡阳污染土壤中的重金属浓度,3 种萃取剂的萃取效率依次为酒石酸>草酸>柠檬酸。

关键词:土壤;低分子有机酸;重金属;化学萃取

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)12-2330-08

Extraction Condition for Heavy Metals from Contaminated Soil by Using Low Molecular Organic Acids

YANG Hai-lin^{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: Chemical extraction experiments were conducted to study the effects of three low molecular organic acids, including citric acid, oxalic acid and tartaric acid, on extraction efficiency of heavy metals from polluted soils at various conditions. The contaminated soils were collected from two red paddy soils from Chenzhou and Hengyang in Hunan Province. The goals of this study were making sure the best extraction conditions for rehabilitation of polluted soils. The results were summarized as follows: It was practical and viable to rehabilitate the soils polluted by heavy metals in Chenzhou and Hengyang through chemical extraction using low molecular organic acids. Citric acid, tartaric acid, and oxalic acid were effective in heavy metal extraction from the soils. For the polluted soils, the suitable extraction conditions for single-factor experiment were: concentration of organic acids 100 mmol·L⁻¹, solid-to-liquid ratio 1:5, temperature 35 ℃, pH3, and contact time 24 h. Extraction efficiencies of organic acids removing soil heavy metals increased with concentrations of supporting electrolyte. Some kind of relativity existed between speciation of soil heavy metals and extraction efficiency of organic acids. The higher the contents of stable heavy metals (residual, sulfuration and organic bound, and iron-manganese oxide bound), the lower the extraction efficiency. For Hengyang soil, three organic acids were all effective to remove heavy metals, but the sequence of extraction efficiency was tartaric acid > oxalic acid > citric acid.

Keywords: contaminated soil; low molecular organic acids; heavy metal; chemical extraction

在重金属污染土壤的治理中,化学萃取被认为是一项高效的、能彻底治理土壤重金属污染的技术^[1-2]。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^[3]。在欧洲,化学萃取技术治理重金属污染土

壤已有多年的历史;这项技术在美国也得到了越来越频繁的应用^[2]。化学萃取法的关键是试剂的选择,常用的土壤重金属萃取试剂通常分为 3 种:①螯合剂和人工合成的络合剂^[1-7],包括 EDTA、DTPA、EGTA、柠檬酸、草酸等;②酸、碱、盐,包括无机酸溶液(硝酸、硫酸和盐酸等)、有机酸溶液(柠檬酸和酒石酸等)、氢氧化钠、氯化钙等;③表面活性剂。表 1 列出了不同试剂的萃取效果^[8-12]。

普遍存在于自然环境中的低分子有机酸与重金属阳离子的络合作用是环境中重金属迁移转化的重

收稿日期:2010-06-04

基金项目:国家自然科学基金(20677080);湖南省重点学科环境科学资助项目(2006180)

作者简介:杨海琳(1983—),女,湖南湘西人,硕士,主要从事环境污染化学研究。E-mail: yhlrs@sina.com

通讯作者:廖柏寒 E-mail: liaobh1020@163.com

表 1 不同萃取剂的效果

Table 1 Efficiency of various agents extracting heavy metals from polluted soils

研究者	萃取剂	萃取效果
Pagilla Krishna R ^[9]	0.12 mol·L ⁻¹ 的 Na ₄ P ₂ O ₇ , 0.1 mol·L ⁻¹ 的 NaF, 1.0 mol·L ⁻¹ 的盐酸	Na ₄ P ₂ O ₇ 效果最好, 去除率达到 73%
Lombi E ^[9]	用 1 mol·L ⁻¹ 的 NH ₄ NO ₃ , 0.05 mol·L ⁻¹ 的 (NH ₄) ₂ HPO ₄ , 0.2 mol·L ⁻¹ 的草酸铵等 8 种试剂连续萃取	草酸铵可萃取总 As 的 51.51%, (NH ₄) ₂ HPO ₄ 可萃取 6.51%
Papassiopi N ^[10]	EDTA	Pb、Zn 的萃取率分别为 50%~98%、50%~100%
Mulligan C N ^[11]	脂肪态类生物表面活性剂	连续冲洗土壤 5 次, 可去除 Cu 的 70%、Zn 的 22%
Elliott H A ^[12]	草酸	1.0 mol·L ⁻¹ 的草酸可去除的 Zn 达 80%。因为草酸铅微溶, 草酸不适合萃取铅

要影响因素, 有机酸还影响重金属在土壤环境中的活性及重金属对农作物的毒害效应。化学萃取技术作为一项土壤修复的常用技术, 在一些重金属污染土壤治理中是可行的^[13-16]。当前土壤重金属污染问题越来越严重, 关于土壤污染修复技术的研究也越来越受到研究人员的关注^[1-2]。本研究选择 3 种低分子有机酸萃取剂, 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

土壤采自湖南郴州柿竹园铅锌矿区和湖南衡阳水口山矿区。样品据分析项目的性质分别装入不同的容器, 运回实验室风干粉碎过 2 mm 筛, 保存待测。

1.2 实验方法及步骤

萃取实验都在 100 mL 的圆底塑料瓶中进行。称取 4 g 土壤样品, 加入一定浓度预先配好的有机酸溶液, 用 1% 的硝酸或氢氧化钠调节溶液至预定 pH 值, 并开始计时。塑料瓶在恒温振荡器里以预定转速转动, 定时取样。样品在 3 000 r·min⁻¹ 的转速下离心分离 15 min 后, 取上清液。再用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤, 保存滤液, 此滤液用 1% 的硝酸稀释至最适宜测量范围后, 用原子吸收分光光度法测定上清液中重金属的浓度。如不能及时测量, 须保存在冰箱中(4 ℃)。各步骤中的重金属浓度均用原子吸收分光光度法测定。萃取率按下式计算:

萃取率 $E = (\text{萃取液中重金属的总量} / \text{土壤中重金属的总量}) \times 100\%$

实验所测得的数据均采用 Excel 软件系统进行数据分析和处理, 并绘制图表和进行相关分析研究。

重金属形态分析^[17]将土壤重金属分为 4 步分级提取: ①酸溶解态: 用 0.1 mol·L⁻¹ CH₃COOH, 室温下振荡 16 h; ②铁-锰氧化物结合态: 0.1 mol·L⁻¹

NH₂OH·HCl, pH 为 2, 室温下振荡 16 h; ③硫化物和有机结合态: 30% H₂O₂ 室温振荡 1 h 后, 增加温度到 85 ℃再振荡 1 h, 再加入 30% H₂O₂ 于 85 ℃振荡 1 h, 然后加入 1.0 mol·L⁻¹ CH₃COONH₄ (pH 为 2), 室温振荡 16 h; ④残渣态: 用王水消化。

萃取后的土壤先用去离子水漂洗 2 至 3 次, 以去除残留的萃取液。离心后的土壤重新风干后再进行形态分析, 其步骤与上面相同。

1.3 样品测试及土壤硝化方法^[18]

测定土壤 pH 值用 5 g 土样和 50 mL 蒸馏水置于 100 mL 的烧杯中, 磁力搅拌器搅拌 1 min 静置 1 h 后用 pH 酸度仪测定; 土壤阳离子交换量(CEC)用 EDTA-铵盐法测定; 土壤有机质用重铬酸钾容量-外加热法测定。总 Pb、Cu、Cd 和 Zn 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(AA7000W)测定。

2 结果与分析

2.1 土壤理化性质分析

郴州与衡阳矿区污染土壤的理化性质如表 2。分析发现: ①根据国际质地制、土壤质地三角图^[19]以及两地区土壤样品砂粒(2~0.02 mm)、粉粒(0.02~0.002 mm)、粘粒(<0.002 mm)三粒级含量的比例可得两地区土壤类型均属于粉壤。这种土壤兼有砂质土和粘质土的特点, 有机质含量不高。②郴州地区的阳离子交换量在 16.7 cmol(+)·kg⁻¹, 为保肥力中等的土壤; 衡阳地区的阳离子交换量为 32.4 cmol(+)·kg⁻¹, 是肥力强的土壤。③两种土壤的重金属污染相当严重, 总 Pb、总 Cu、总 Cd、总 Zn 的含量均远远超出了以 GB15618—1995 土壤环境质量为评价的国家三级标准(Pb≤300 mg·kg⁻¹、总 Cu≤100 mg·kg⁻¹、总 Cd≤0.6 mg·kg⁻¹、总 Zn≤250 mg·kg⁻¹)。④郴州地区土壤的 pH 值偏低。由以上理化性质的分析可知, 两地区土壤有机质含量低, 这都不利于植物生长, 在该两种土壤上

表 2 供试土壤理化性质

Table 2 The physicochemical property of heavy metals in contaminated soil

土壤 Soil	砂粒/%	粉粒/%	粘粒/%	酸度 pH	阳离子交换量/ cmol·kg ⁻¹	有机质/ g·kg ⁻¹	总 Pb/ mg·kg ⁻¹	总 Cu/ mg·kg ⁻¹	总 Cd/ mg·kg ⁻¹	总 Zn/ mg·kg ⁻¹
郴州	24.0	69.3	6.6	4.2	16.71	15.235	504.6	40.009	6.83	345.29
衡阳	31.9	62.0	6.1	6.0	32.44	14.06	3 407.795	119.84	8.645	1 114.84

运用化学萃取技术去除重金属是实际可行的。

2.2 有机酸萃取重金属的单因素分析研究

2.2.1 有机酸浓度的确定

由图 1 可知,柠檬酸对 4 种重金属的萃取量随着浓度增大而升高,且均在浓度为 100 mmol·L⁻¹ 时,各重金属的萃取量达到最大,其中 Pb 为 8.864 2 mg·kg⁻¹, Cu 为 0.586 1 mg·kg⁻¹, Cd 为 0.247 8 mg·kg⁻¹, Zn 为 3.480 6 mg·kg⁻¹。而就萃取率而言,随着浓度不断增大,萃取率总体不断上升,其中 Cd 的萃取率最大。在柠檬酸浓度为 1~50 mmol·L⁻¹ 的范围内,对 Pb、Cu、Zn 的萃取率较低,均不超过 6%;而当柠檬酸最大浓度为 100 mmol·L⁻¹ 时,对 Pb、Cu、Zn 的萃取率区分开来,此时 4 种重金属的萃取率大小为 Cd>Pb>Cu>Zn。

酒石酸对 4 种重金属萃取过程中,Pb、Zn 萃取量的增大趋势较 Cu、Cd 明显,在浓度为 1~100 mmol·L⁻¹ 时,Pb 的萃取量由 0.920 0 mg·kg⁻¹ 上升到 8.614 0 mg·kg⁻¹,Zn 的萃取量由 1.190 0 mg·kg⁻¹ 升至 6.931 0 mg·kg⁻¹,而 Cu 的萃取量由 0.315 0 mg·kg⁻¹ 升到 0.789 7 mg·kg⁻¹,Cd 的萃取量由 0.587 5 mg·kg⁻¹ 升到 0.843 0 mg·kg⁻¹。但就萃取率而言,Cd 的萃取率最理想,且最高达到了 61.71%。在浓度为 1~100 mmol·L⁻¹ 的范围内,Pb、Cu、Zn 的萃取率较低,均不超过 10%。

不同浓度草酸对 4 种重金属的萃取量随浓度的增大而上升,Pb、Zn 的增大趋势明显,Cu 次之,Cd 的变化最小。在浓度为 1~100 mmol·L⁻¹ 时,Pb 的萃取量

由 1.470 0 mg·kg⁻¹ 上升到 11.947 0 mg·kg⁻¹,Zn 的萃取量由 0.120 0 mg·kg⁻¹ 升至 9.652 0 mg·kg⁻¹,Cu 由 0.181 5 mg·kg⁻¹ 升到 2.486 5 mg·kg⁻¹,而 Cd 的萃取量由 0.285 0 mg·kg⁻¹ 升到 0.617 0 mg·kg⁻¹。但就萃取率而言,也是 Cd 的萃取率最理想,在浓度为 1~10 mmol·L⁻¹ 的范围内,对 Pb、Cu、Zn 的萃取率均上升平缓且总体效果较低,但在浓度为 20~100 mmol·L⁻¹ 之间,Pb、Cu、Zn 的上升趋势有明显的改善。

2.2.2 pH 值的确定

由图 2 可知,随酒石酸和柠檬酸溶液起始 pH 值由 2 至 4,萃取率变化平缓;随 pH 值的降低,土壤 Pb、Cu、Cd、Zn 的萃取率均有所提高。这是因为低 pH 值时,萃取效果主要取决于质子运动,随着 pH 值的升高,溶液中的质子数减少。此时,萃取效果取决于酸根对重金属的络合能力。在 pH 值为 3 的条件下,酒石酸和柠檬酸对 Pb、Cu、Cd、Zn 的络合作用就已达到较好效果,在更低 pH 值下,土壤中重金属的萃取略有提高,但耗酸量大大增加,且处理后的土壤农用价值将因酸性太强而受到限制。当 pH 值为 4 到 7 之间时,萃取率下降速率较快;pH7 以后萃取率基本很小。

2.2.3 反应温度的确定

从图 3 可知,随着温度的升高,Pb、Cu、Cd、Zn 的萃取率均有所升高,因为 Pb、Cu、Cd、Zn 在污染土壤中是以结合态形式存在,它们只能通过扩散从固相转移到液相中去。温度升高导致重金属离子的扩散速率

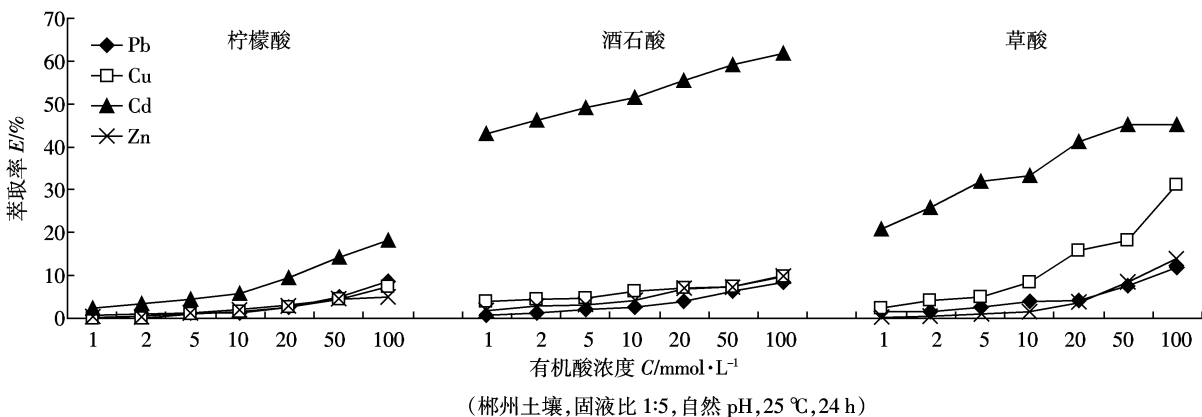


图 1 不同浓度有机酸对重金属的萃取效果

Figure 1 Extraction efficiency of heavy metals from Chenzhou soil at various organic acid concentrations

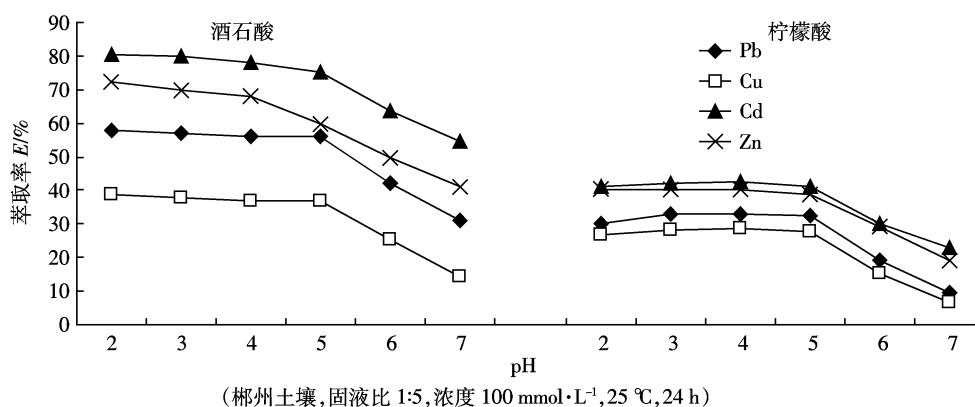


图 2 酒石酸和柠檬酸萃取重金属与起始 pH 的关系

Figure 2 Relations of extraction efficiency of heavy metal from polluted soil and original pH values of tartaric acid and citric acid

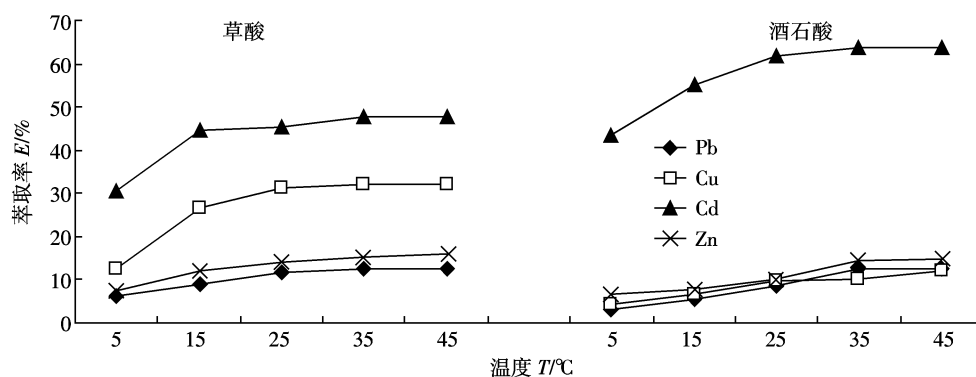


图 3 草酸和酒石酸萃取重金属与反应温度的关系

Figure 3 Relations of extraction efficiency of heavy metal from polluted soil and temperatures of oxalic acid and tartaric acid

相应提高,因此萃取率也提高了。然而,Pb、Cu、Cd、Zn 萃取率提高的程度并不大,这是由于土壤对 Pb、Cu、Cd、Zn 的束缚力相对较弱,在温度较低时,Pb、Cu、Cd、Zn 绝大部分已从固相转移到液相中去了。由 25、35、45 °C 下的 Pb、Cu、Cd、Zn 萃取率的增长趋势可以看出,35 °C 下的萃取率明显优于 5、15、25 °C,而 45 °C 下的萃取率与 35 °C 非常接近,综合经济能耗,选取 35 °C 为宜。

2.2.4 固液比的确定

在实验中,选择了不同的固液比(1:2.5、1:5、1:10、1:20)。由图 4 可知,当固液比由 1:2.5 增加至 1:5 时,有机酸对 4 种金属的萃取率均有所增加,Cd 尤其表现明显,但当固液比大于 1:10 或者 1:20 时,萃取效率增加则不明显,稍有降低现象。原因有 3 方面:其一,在 1:2.5 的低固液比条件下,萃取效率均不高,这是由于低的固液比时,有机酸萃取剂的总量不够,不足以将所有金属萃取出来;其二,在高的固液比条件下,有机酸对 4 种金属的萃取效率不高,这是由于土壤中重

金属含量过高,致使萃取出来的金属所占比例不大;其三,溶液中存在着大量的被萃取出来的金属阳离子,溶液中过高的金属离子将阻止金属进一步从土壤中萃取出来。所以,在有机酸浓度为 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,固液比采用 1:5,则完全能满足化学萃取的条件。

2.2.5 反应平衡时间的确定

由图 5 可以发现,Cu、Pb 的萃取均在 24 h 内接近反应平衡,而 Cd 一般在 4 h 达到平衡,而 Zn 则于 12 h 时达到平衡。此后,随着去除时间的延长,萃取率有所提高,也有减少的现象,总体接近平衡,变化不大。但是,实验还发现,由于在 pH 为 3 时,30 d 后有 50% 柠檬酸会降解,因此要获得较好的萃取效果,要对操作时间加以控制。Maiz 和 Esnaola 等研究发现,萃取时间并不是化学萃取技术的主要影响因素,只要在萃取过程中,采用一个合适的萃取时间,则能达到较好的金属萃取率^[20]。Maiz 进一步建议采用一套快速的化学萃取过程,以节约整个萃取过程的成本。根据上述实验结果,反应时间控制在 24 h 为宜。

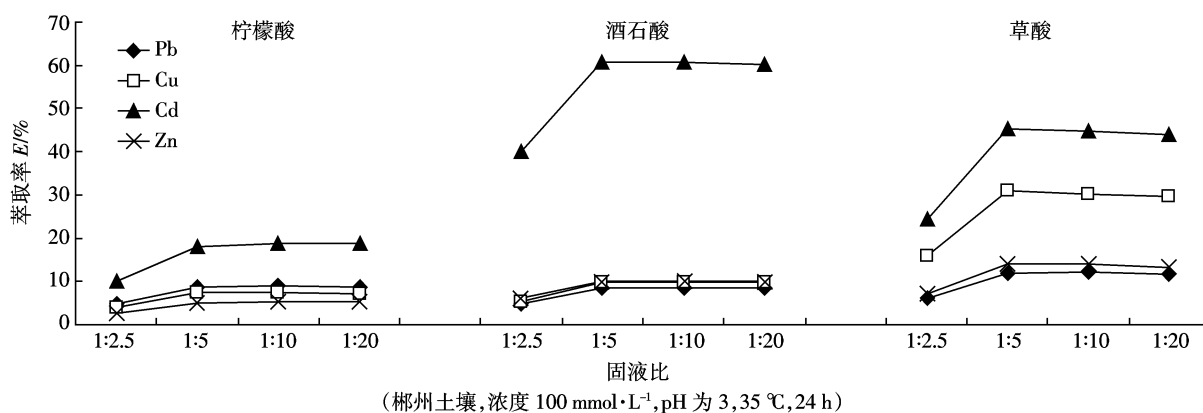


图 4 柠檬酸和草酸萃取重金属与固液比的关系

Figure 4 Relations of extraction efficiency of heavy metal from polluted soil and solid-to-liquid ratio of citric acid and oxalic acid

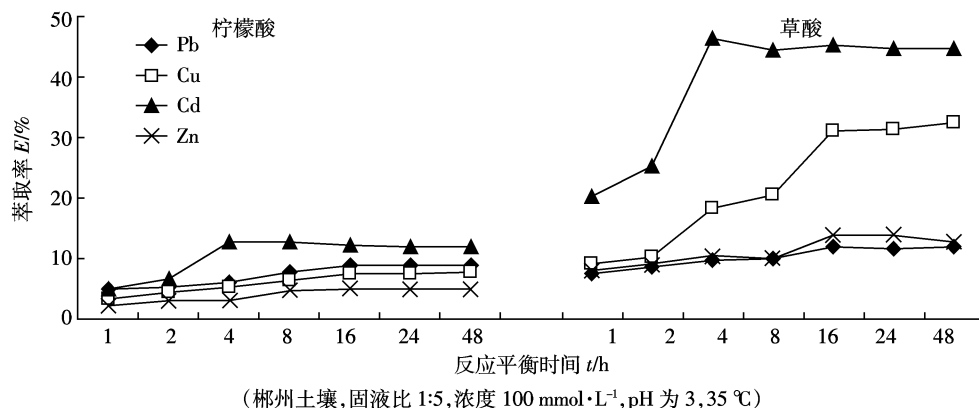


图 5 柠檬酸和草酸萃取重金属与反应平衡时间的关系

Figure 5 Relations of extraction efficiency of heavy metal from polluted soil and running time of citric acid and oxalic acid

2.2.6 电解质的影响

由图 6 可知,有机酸对土壤重金属的萃取主要与支持电解质的浓度有关。不管是以 KNO_3 或是以 KCl 为支持电解质,酒石酸对污染土壤重金属的萃取均随支持电解质浓度升高而增大。相同浓度下 KCl 作为支持电解质下的萃取率要略高于 KNO_3 ,且随支持电解质浓度提高两者差异趋于增大。这是因为随支持电解质浓度提高,支持电解质中阳离子对土壤表面吸附重金属的竞争作用增强。阳离子交换作用是导致土壤重金属从土壤中释放出来,重金属萃取率升高的原因。从本研究还可发现,酒石酸对含镉污染土中 Cd 的萃取率随支持电解质浓度提高而增大,并且相同条件下高于其他 3 种重金属,这与 Cl^- 与 Cd^{2+} 配合作用大、液相中 Cl^- 与土壤表面竞争 Cd^{2+} 的作用强有关。这也充分表明,作为土壤中常见的一类根系分泌物低分子量有机酸,与电解质一起作用在土壤重金属有效性方面的作用是可行的,它们可共同降低重金属的毒性。

综合以上实验结果,可以获得有机酸萃取湖南郴

州柿竹园矿区重金属污染土壤重金属的适宜条件为: $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 低分子有机酸萃取液,固液比 1:5,恒温 35°C , pH3, 反应时间 24 h,且萃取率随着电解质浓度的增大而提高。

2.2.7 对其他土壤中重金属的处理效果

为了得出所得萃取条件对其他污染土壤中重金属的适用性,本研究选用湖南衡阳水口山矿区的污染土壤,用以上所得适宜条件进行实验,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,在化学萃取实验中柠檬酸、酒石酸、草酸对两种土壤中的重金属都表现出了良好的萃取能力,是较高效的土壤重金属萃取剂,适合运用于污染土壤的修复。24 h 内酒石酸和草酸对衡阳水口山污染土壤重金属 Cd 的萃取率分别达 94.97% 和 83.69%,对 Cu 的萃取率分别达 42.64% 和 52.18%;且柠檬酸、酒石酸、草酸对 Pb 和 Zn 的最大萃取均在 10%~20% 之间。在适宜条件下, Cd 的萃取率一直都最高,因为 Cd 的质量转移系数最大,其次是 Zn 、 Pb 、 Cu ,也说明土壤在萃取过程中 Cd 最先达到质量转移的

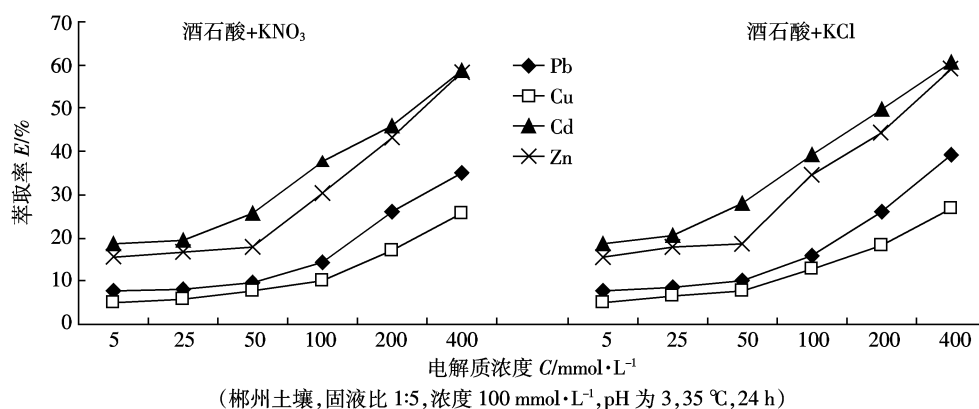


图 6 酒石酸萃取重金属与不同电解质起始浓度的关系

Figure 6 Relations of extraction efficiency of heavy metal from polluted soil and supporting electrolyte solutions of tartaric acid

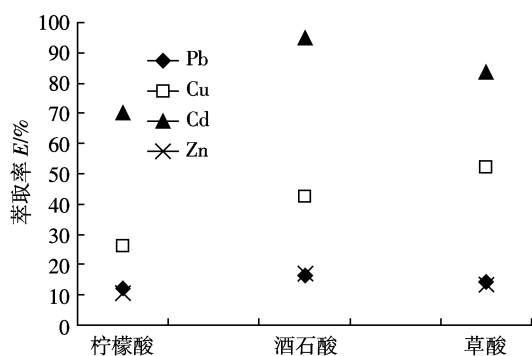


图 7 其他污染土壤中重金属的处理效果

Figure 7 Extraction efficiency of heavy metals from another soil by citric acid, tartaric acid and oxalic acid

平衡状态,然后是 Zn、Pb、Cu。另外,图中 Pb、Zn 的萃取率非常接近,但是用萃取量来比较时,4 种重金属的差异性相对较大,Pb 的最大萃取量为 $110.9578 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Zn 的最大萃取量为 $37.1911 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Cu 的最大萃取量为 $12.5065 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Cd 的最大萃取量为 $1.6420 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

总之,湖南郴州柿竹园污染土壤 Pb、Cu、Cd、Zn 的最大萃取率分别为 11.84%、31.07%、61.71%、13.98%,湖南衡阳水口山污染土壤 Pb、Cu、Cd、Zn 的最大萃取率分别为 16.28%、52.18%、94.97%、16.68%。对比两地区土壤重金属的萃取率可发现,有机酸对衡阳地区污染土壤的化学萃取在综合各个单因素的适宜条件具有更良好的适用性,也因为两种土壤重金属污染更大的是衡阳地区的土壤,所以,选择衡阳地区土壤为继续研究的目标土壤样。

2.3 重金属在化学萃取前后的形态变化特征

用有机酸(酒石酸、草酸、柠檬酸)化学萃取衡阳

污染土壤前,4 步分级连续提取的重金属各形态含量与用有机酸溶液化学萃取土壤后,4 步分级连续提取的重金属各形态含量对比见图 8。

2.3.1 萃取前重金属各形态含量

化学萃取前,重金属分级连续提取 4 个形态的浓度之和接近用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消化后测定的金属总浓度。Pb、Cd、Zn 以残渣态为主,Cu 的铁-锰氧化物结合态则低于其他 3 种形态。

2.3.2 萃取前后 Pb 的形态变化

萃取前,Pb 主要以残渣态(59.6%)和铁-锰氧化物结合态(32.6%)存在,酸溶解态、硫化物和有机结合态含量相当低,分别为 4.9%、2.9%。说明 Pb 与土壤形成了稳定的晶体结构或与粘土矿物牢固结合。萃取后,土壤 Pb 形态分布发生一定变化,残渣态 Pb 含量下降最多,柠檬酸萃取后下降了 $1708.223 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但百分含量却升高了 18.69%,铁-锰氧化物结合态萃取后下降了 $1068.057 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,百分含量下降了 22.2%,原因可能是:萃取过程中必然伴随着大量的 Fe 和 Mn 同时被萃取,最终导致与 Fe、Mn 氧化物结合的 Pb 大量减少。硫化物和有机结合态的 Pb 也有一定程度的降低,这可能是由于低的 pH 值有利于萃取剂溶解部分与硫化物和有机物结合 Pb。酸溶解态的 Pb 比例升高,这可能是由于土壤粘土吸附残留的萃取液与 Pb 形成的化合物。残渣态的 Pb 由于其稳定的化学形态,在萃取前后几乎未发生改变。对于 Pb 的萃取,3 种有机酸的能力几乎持平。这是因为它们的螯合能力在一定程度上能够把氧化态、硫化物和有机物结合态甚至残渣态的金属离子溶解出来,从而增加溶液中溶解态的金属离子;而总体萃取率不高与土壤中可交换态或其他自由态的 Pb 含量低有直接关系。

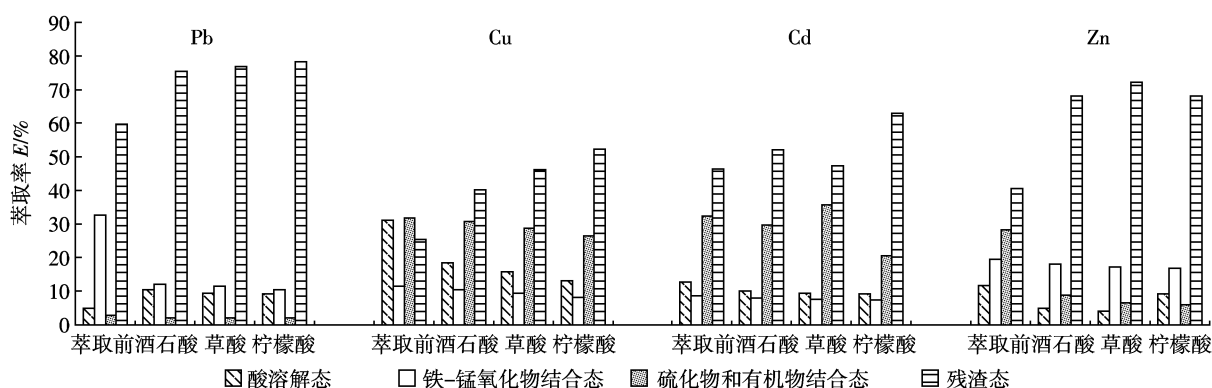


图 8 衡阳土壤萃取前后重金属各形态分布

Figure 8 Speciation distribution of heavy metals before and after extraction for Hengyang soil

2.3.3 萃取前后 Cu 的形态变化

萃取前,土壤中 Cu 主要以酸溶解态与硫化物和有机结合态为主,分别为 31.2%和 31.8%。萃取后,土壤中酸可提取态 Cu 显著降低,由萃取前的 $37.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别下降到 $9.453 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (酒石酸)、 $9.880 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (草酸)、 $4.100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (柠檬酸);而其他各形态的 Cu,在有机酸萃取后均有一定程度的下降,但对于残渣态,萃取后含量降低,但百分含量升高,是因为用%表述其形态的分布,而不是重金属形态的含量(绝对值)。

2.3.4 萃取前后 Cd 的形态变化

萃取前,Cd 主要分布在残渣态(46.39%)及硫化物和有机结合态(32.29%),其他两形态依次为酸溶解态 12.7%、铁-锰氧化物结合态 8.62%。萃取后,柠檬酸对硫化物和有机结合态 Cd 的比例降低至 20.6%。这可能是由于较多的 Cd 与土壤中的有机物相结合,而草酸则较容易萃取这部分 Cd。酒石酸则只能萃取部分酸溶解态的 Cd,对其他 3 种形态 Cd 的分布影响较小,说明土壤中自由形式的 Cd 很少,大部分 Cd 都形成了稳定的化合物。Cd 残渣态在萃取后含量下降,但百分含量却升高较多。

2.3.5 萃取前后 Zn 的形态变化

萃取前,Zn 主要以残渣态及硫化物和有机结合态为主,分别占 40.6%、28.3%,铁-锰氧化物结合态含量为 19.5%,酸溶解态的 Zn 含量为 11.6%。萃取后,铁-锰氧化物结合态变化不大,而酸溶解态所占比例则从萃取前的 11.6%分别降至 5.0%(酒石酸)、4.1%(草酸)和 9.2%(柠檬酸)。硫化物和有机结合态变化明显,从萃取前的 28.3%分别降至 8.8%(酒石酸)、6.46%(草酸)和 6.01%(柠檬酸)。残渣态 Zn 萃取后含

量虽有较大的下降,但百分含量却升高较多。

从图 8 还可以发现:①污染土壤中的重金属易于形成稳定的化合物或牢固的存在于粘土矿物晶格中,酸溶解态或其他自由形式的金属含量低,这不利于重金属的萃取。②3 种萃取剂的萃取效果依次为酒石酸>草酸>柠檬酸;萃取后,金属的 4 种形态所占比例均发生一定改变,说明有机酸对 4 种形态的金属均有一定的萃取能力,但在研究过程中要尽量防止造成土壤的酸化。③土壤中重金属存在形态与萃取效果有一定的相关性,稳定态(残渣态、硫化物和有机结合态、铁-锰氧化物结合态)金属含量高,表现出低的萃取率;反之,萃取效果则高。

3 讨论

从郴州与衡阳矿区污染土壤的理化性质发现,两种土壤的重金属污染相当严重,总 Pb、总 Cu、总 Cd、总 Zn 的含量均远超出国家标准,且郴州污染土壤 pH 值偏低,有机质含量不高,不利于植物生长。在选择修复技术时,应根据污染物的性质(如种类、形态、浓度等)、土壤条件(如 pH、渗透性、地下水位等)、污染程度、预期的修复目标、实践限制、成本、修复技术的适用范围等因素加以综合考虑,选择最适的修复技术或其组合,达到高效、低耗的双重效果。

研究有机酸-重金属复合体形成机理、结合形式,研究有机酸对土壤中重金属萃取的影响及可能的机理,有机酸对污染土壤中重金属的释放及各化学形态含量改变的影响,探讨不同有机酸对土壤重金属活性的影响差别及有机酸对植物体内 Pb、Cd 等重金属形态分布的影响,可为利用有机酸改良重金属污染土壤提供理论依据和技术措施。

4 结论

污染土壤理化性质说明要在污染土壤上进行植物修复是比较困难的,在这两种土壤上运用化学萃取技术去除重金属是实际可行的。化学萃取技术是一种可以被广泛运用的重金属污染土壤的修复技术,实验中3种低分子有机酸(柠檬酸、酒石酸、草酸)对两种污染土壤中的重金属都表现出了良好的萃取能力,是高效的土壤重金属萃取剂。

低分子有机酸对土壤中重金属的萃取受到初始浓度、pH值、固液比、温度、反应平衡时间等方面的影响。以湖南郴州柿竹园矿区污染土壤为目标土壤样,确定了萃取污染土壤中重金属的适宜条件为:100 mmol·L⁻¹有机酸溶液,固液比1:5,恒定温度35℃,pH为3,反应时间为24 h,且萃取率随着电解质浓度的增大而提高。同时也验证了在此条件,对湖南衡阳水口山污染土壤重金属的化学萃取也具有良好的适用性。

用有机酸溶液(酒石酸、草酸、柠檬酸)连续萃取后重金属4个形态浓度之和接近于用HNO₃-HF-HClO₃-H₂O₂消化后测定的金属总浓度。萃取前,Pb主要以残渣态(59.6%)和铁-锰氧化物结合态(32.6%)存在,Cu主要以酸溶解态(31.2%)与硫化物和有机结合态(31.8%)为主,Cd主要分布在残渣态(46.39%)及硫化物和有机结合态(32.29%),Zn以残渣态(40.6%)及硫化物和有机结合态(28.3%)为主。萃取后,残渣态的Pb变化明显,其含量下降最多,但百分含量上升,土壤中酸可提取态Cu显著降低,其他各形态的Cu在有机酸萃取后均有一定程度的下降,Cd和Zn的变化随有机酸萃取剂的不同,各个形态的变化差异较大,有机酸萃取剂的效果为酒石酸>草酸>柠檬酸。

参考文献:

- [1] Reed B E, Carriere P C, Moore R. Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1996, 122(1): 48-50.
- [2] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the bio-surfactant surfactin[J]. *Journal of Soil Contamination*, 1999, 8(2): 231-254.
- [3] Rampley C G, Ogden K L. Preliminary studies for removal of lead from surrogate and real soils using a water soluble chelator: Adsorption and batch extraction[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(7): 987-993.
- [4] Blaylock M J, Salt K, Dushenkov O, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard soil-applied chelating agents [J]. *Environment Science Technology*, 1997, 31: 860-865.
- [5] Van Benschoten J E, Matsumoto M R, Young W H. Evaluation and analysis of soil washing for seven lead contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(3): 217-224.
- [6] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66(2): 151-210.
- [7] Elliott H A, Brown G A. Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1989, 45: 361-369.
- [8] Pagilla K R. Laboratory studies on remediation of chromium-contaminated soil[J]. *Environ Eng*, 1999, 125(3): 243-248.
- [9] Lombi E, Sletten R S, Wenzel W W. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils[J]. *Water Air Soil Pollution*, 2000, 124: 319-332.
- [10] Papassiopi N, Tambouris S, Kontopoulos A. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soil by EDTA leaching[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1999, 109: 1-15.
- [11] Mulligan C N. Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin[J]. *Environment Science Technology*, 1999, 33(21): 3812-3820.
- [12] Elliott H A, Shastri N L. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate[J]. *Water Air Soil Pollution*, 1999, 110: 335-346.
- [13] 李东艳, Francois M, 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.
- [14] Abumaizar R J, Smith E H. Heavy metal contaminants removal by soil washing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 70(1-2): 71-86.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chemical*, 1979, 51(3): 844-851.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1999: 106-336.
- LU R K. Analytical methods for soil agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Press, 1999: 106-336.
- [19] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 72-76.
- HUANG C Y. Pedology[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000: 72-76.
- [20] Maiz I, Esnaola M V, Millian E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure[J]. *Science Total Environment*, 1997, 20(6): 107-115.