

彭雅茜, 张世熔, 王怡君, 等. 叶酸和蛋氨酸辅助提升单一螯合剂去除土壤重金属的研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1667-1675.

PENG Ya-xi, ZHANG Shi-rong, WANG Yi-jun, et al. Effects of folic acid and methionine on chelating agents in the removal of heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8): 1667-1675.

# 叶酸和蛋氨酸辅助提升单一螯合剂去除土壤重金属的研究

彭雅茜, 张世熔\*, 王怡君, 钟钦梅, 冯 灿

(四川农业大学环境学院, 成都 611130)

**摘 要:**为探究辅助剂在土壤重金属浸提过程中对单一螯合剂的提升效果,通过振荡浸提法分别研究了叶酸(FA)和蛋氨酸(Met)作为辅助剂提升柠檬酸(CA)、柠檬酸铵(AC)和2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)对铅锌矿区土壤重金属的去除率及影响因素。结果表明:与单一螯合剂浸提相比,FA或Met的加入可显著提高螯合剂对重金属的去除率( $P<0.05$ )。在酸性条件下,FA对CA去除土壤Cd和Zn的提升率最高,分别可达10.45%和12.08%,对AC去除Pb的提升率最高,达19.65%;Met对PBTCA去除土壤Cd、Pb和Zn的最大提升率分别为0.22%、8.60%和7.09%。复合浸提剂对土壤Cd、Pb和Zn的去除率随时间增加先上升然后趋于平稳。当混合浸提液pH为4、浸提时间为120 min时,3种重金属的去除率最高可达61.98%、76.57%和49.20%。复合浸提通过显著降低酸溶态、可还原态和部分可氧化态的重金属( $P<0.05$ ),实现高效修复。研究表明,FA和Met可辅助改进螯合剂的浸提效果。

**关键词:**污染土壤;重金属;环境友好;有机酸;复合浸提

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)08-1667-09 doi:10.11654/jaes.2018-0449

## Effects of folic acid and methionine on chelating agents in the removal of heavy metals

PENG Ya-xi, ZHANG Shi-rong\*, WANG Yi-jun, ZHONG Qin-mei, FENG Can

(College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

**Abstract:** Soil washing is a promising and efficient method for remediating metal-contaminated soils. To explore the effects of citric acid (CA), ammonium citrate (AC), and 2-phosphonobutane-1, 2, 4-tricarboxylic acid (PBTCA) on cadmium, lead, and zinc removal, batch soil washing tests were carried out with two assistant reagents, namely, folic acid (FA) and methionine (Met). Results showed that the addition of FA or Met significantly improved the heavy metal removal efficiencies ( $P<0.05$ ). The maximum improvements in soil heavy metal removal were 10.45% and 12.08% for Cd and Zn, respectively, with the addition of FA under acidic conditions compared with CA alone, and 19.65% for Pb removal with the addition of FA compared with AC alone. The augmentations to removal rates in soil Cd, Pb, and Zn were 0.22%, 8.60%, and 7.09%, respectively, via Met addition compared with PBTCA alone. The metal removal efficiencies increased with increasing contact time and then tended to plateau when washing occurred with washing agents combined by one assistant reagent and one chelating agent. The highest removal efficiencies of Cd, Pb, and Zn for compounded extraction agent reached 61.98%, 76.57%, and 49.20%, respectively, at pH 4.0 and a leaching time of 120 min. The exchangeable, reducible, and oxidizable fractions of Cd, Pb, and Zn in the soil decreased significantly after washing with the combined assistant reagents and chelating reagents. These findings indicate that the addition of FA or Met with chelating agents could enhance the removal of soil heavy metals.

**Keywords:** contaminated soil; heavy metals; eco-friendly agents; organic acid; composite washing

收稿日期:2018-04-07 录用日期:2018-07-03

作者简介:彭雅茜(1995—),女,四川德阳人,本科生,研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail:pyx\_hk1@163.com

\*通信作者:张世熔 E-mail:rsz01@163.com

基金项目:四川省科技支撑计划项目(2014NZ0044);四川农业大学科研兴趣培养计划项目(ky2016132)

Project supported: The Science and Technology Support Program of Sichuan Province, China(2014NZ0044); The Scientific Training Program of Sichuan Agricultural University(ky2016132)

近年来,工业“三废”排放、金属冶炼和采矿等人为活动的增加导致土壤重金属污染日益严重,成为全球性的环境问题<sup>[1-2]</sup>。土壤重金属不仅使土壤质量下降,而且能通过食物链累积危害人体健康<sup>[3]</sup>。其中,Cd和Pb是非必需元素,因具有高毒性和非生物降解性而易于致癌<sup>[4]</sup>。尽管Zn是必需营养元素,但过量的Zn也会抑制植物生长<sup>[5]</sup>。因此,镉铅锌复合污染的土壤亟待修复。

目前,常见的重金属污染土壤修复方法主要有物理修复、化学修复和生物修复<sup>[6-7]</sup>。化学萃取修复技术具有耗时短和效果明显等特点,因而有较好的工程应用前景<sup>[8]</sup>。化学萃取是通过溶解和解吸等作用将重金属从土壤固相转移至浸提液中,从而实现污染土壤的净化<sup>[1]</sup>。该技术的关键是筛选来源广泛、成本低廉和环境友好的浸提剂。常用的浸提试剂包括酸、盐、螯合剂和表面活性剂等<sup>[8-9]</sup>,它们虽然能去除重金属,但存在一些缺点。例如,无机酸的使用会破坏土壤结构并导致土壤养分流失,表面活性剂和人工螯合剂大部分生物降解性差,且对环境有危害,易对土壤造成二次污染<sup>[10]</sup>。天然螯合剂例如柠檬酸、柠檬酸铵等具有一定的浸提效果且易于生物降解。但在单一使用条件下,它们对复合污染土壤中多种重金属的去除率有限<sup>[11]</sup>。因此,筛选环境友好型且能与主要浸提剂配合使用的低廉高效的辅助剂,具有一定的实用价值<sup>[12]</sup>。

柠檬酸(CA)和柠檬酸铵(AC)生产成本低且环境友好,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)亦是一种来源广泛且可生物降解的阻垢剂。三者均含有相应的羧基及羟基基团,能够螯合重金属<sup>[13-15]</sup>。本研究初步试验表明,三者对镉铅锌复合污染土壤的浸提效果有限。因此,需要寻找提高重金属去除率的辅助剂。叶酸(FA)是水溶性维生素,具有很强的药理和生化活性,在食品、医药、化工等领域被广泛应用,分子中含羧基能螯合重金属且环保无毒<sup>[16]</sup>。蛋氨酸(Met)属于氨基酸类物质,能与金属结合<sup>[17]</sup>,其本身容易生物降解,属于环境友好型试剂<sup>[18]</sup>。FA和Met是有益于植物生长的2种有机酸,但对CA、AC和PBTCA去除重金属的影响尚不清楚<sup>[19]</sup>。因此,本研究拟将FA和Met作为辅助剂,采用柠檬酸、AC和PBTCA与其分别组合进行研究,以期探讨添加FA或Met能否提高土壤Cd、Pb和Zn的去除率;评估FA或Met浓度、pH和反应时间对重金属去除率的影响,获取最优化参数;分析最优工艺条件下复合浸提剂对土壤重金属

组分的影响。探索有机酸辅助剂用于提升单一浸提剂去除土壤重金属的可行性,为镉铅锌复合污染土壤的修复提供一定的依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤与浸提剂

#### 1.1.1 供试土壤

土样采自四川省汉源县富泉铅锌矿区的表层土壤(0~20 cm)。样品自然风干后,剔除植物残体和碎石,经研磨后过2 mm尼龙筛,混匀,存放在封口袋中备用。

土壤基本理化性质:pH 7.36,有机质 30.46 g·kg<sup>-1</sup>,全氮 1.32 g·kg<sup>-1</sup>,全磷 0.72 g·kg<sup>-1</sup>,全钾 11.02 g·kg<sup>-1</sup>,土壤中Cd、Pb和Zn的含量较高,分别为14.2、535 mg·kg<sup>-1</sup>和1465 mg·kg<sup>-1</sup>。

#### 1.1.2 浸提剂

叶酸(FA),分析纯,产自南京奥多福尼生物科技有限公司;蛋氨酸(Met),分析纯,产自上海研臣实业有限公司。柠檬酸(CA)和柠檬酸铵(AC),分析纯,均购自万科化学试剂公司;2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA),纯度50%(分析纯),产自山东枣庄鑫泰化工有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 单一材料对土壤镉铅锌去除影响试验

称取2.00 g供试土壤于50 mL离心管中,分别加入20 mL浓度为0.10、0.25 mol·L<sup>-1</sup>和0.40 mol·L<sup>-1</sup>的CA、AC或PBTCA浸提液,共9个处理;20 mL浓度为2.0 g·L<sup>-1</sup>和5.0 g·L<sup>-1</sup>的FA或Met浸提液,共4个处理。pH用0.10 mol·L<sup>-1</sup>的HNO<sub>3</sub>或NaOH调节至4.00,在25 ℃、250 r·min<sup>-1</sup>条件下恒温振荡2 h后,3600 r·min<sup>-1</sup>离心5 min。用0.45 μm滤膜过滤,滤液中Cd、Pb和Zn的含量用火焰原子吸收分光光度法(FAAS, M6型)测定。蒸馏水做对照,每个处理重复3次。

#### 1.2.2 辅助剂提升螯合剂去除土壤镉铅锌效率试验

混合浸提剂的配制。将FA和Met两种辅助剂按0.5、2.0、3.5、5.0、6.5 g和8.0 g分别与0.25 mol的CA、AC和PBTCA组合,配制成1 L混合浸提液,共36个处理。

称取2.00 g供试土壤于50 mL离心管中,分别加入20 mL混合浸提液。混合液pH用0.10 mol·L<sup>-1</sup>的HNO<sub>3</sub>或NaOH调节至4.00,在25 ℃、250 r·min<sup>-1</sup>条件下恒温振荡2 h后,3600 r·min<sup>-1</sup>离心5 min。用0.45 μm滤膜过滤,滤液中Cd、Pb和Zn的含量用火焰原子

吸收分光光度法(FAAS, M6型)测定。每个处理重复3次。

### 1.2.3 pH对土壤镉铅锌去除率的影响试验

优化的混合浸提剂配制:选择辅助剂最优浓度,即FA为 $8.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,Met为 $5.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将 $8.0\text{ g}$ 的FA和 $5.0\text{ g}$ 的Met分别与 $0.25\text{ mol}$ 的CA、AC和PBTCA组合,配制成 $1\text{ L}$ 混合浸提液。

称取 $2.00\text{ g}$ 供试土壤于 $50\text{ mL}$ 离心管中,分别加入 $20\text{ mL}$ 混合浸提液。调节混合液pH分别为2、4、6、7和9,共30个处理。随后于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下恒温振荡2 h后, $3600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min。用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤液中Cd、Pb和Zn的含量用火焰原子吸收分光光度法(FAAS, M6型)测定。每个处理重复3次。

### 1.2.4 浸提时间对土壤镉铅锌去除率的影响试验

优化的混合浸提剂配制:选择混合浸提液最优pH,即pH为4。将 $8.0\text{ g}$ 的FA和 $5.0\text{ g}$ 的Met分别与 $0.25\text{ mol}$ 的CA、AC和PBTCA组合,配制成 $1\text{ L}$ 混合浸提液。

称取 $2.00\text{ g}$ 供试土壤于 $50\text{ mL}$ 离心管中,分别加入 $20\text{ mL}$ 混合浸提液。pH用 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{HNO}_3$ 或 $\text{NaOH}$ 调节至4.00,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下分别恒温振荡10、30、120、240 min和360 min后, $3600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min。用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤液中Cd、Pb和Zn的含量用火焰原子吸收分光光度法(FAAS, M6型)测定。每个处理重复3次。

### 1.2.5 土壤理化性质

土壤pH值采用酸度法测定;土壤有机质采用重铬酸钾容量法测定;土壤全氮采用凯氏定氮法测定;土壤全磷采用氢氧化钠熔融-钼锑抗比色法测定;全钾采用氢氧化钠熔融-火焰光度法测定<sup>[20]</sup>。

### 1.2.6 重金属赋存形态测定

土样经最优混合浸提液浸提120 min后,取出自然风干,经研磨后过 $2\text{ mm}$ 尼龙筛备用。土壤采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 三酸消煮,后用火焰原子吸收分光光度法(FAAS, M6型)测定重金属全量;重金属形态的分析测定采用BCR连续提取法<sup>[21]</sup>。每个处理重复3次。

## 1.3 数据处理

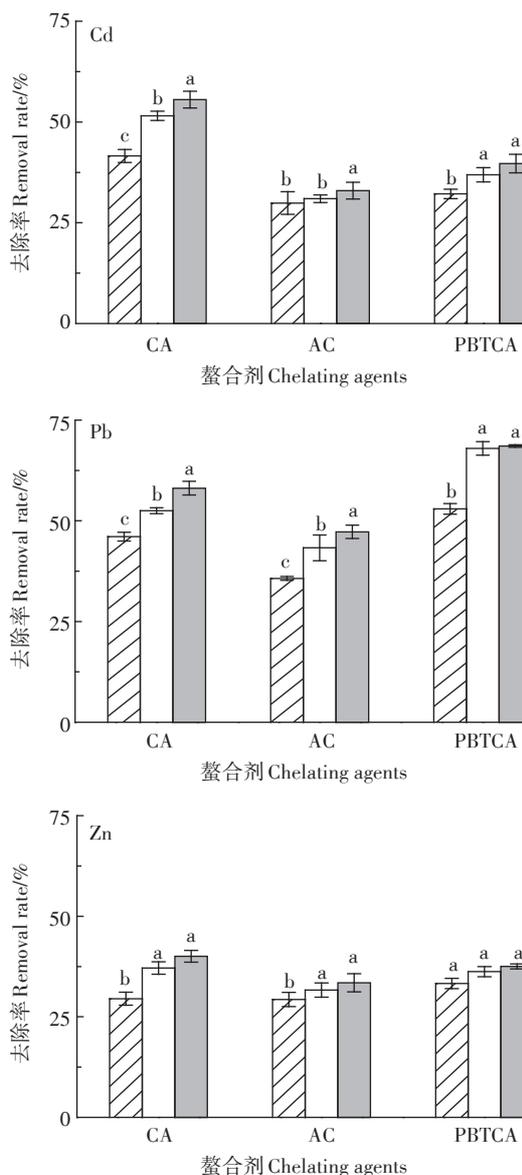
试验数据采用SPSS 21.0分析软件进行单因素方差分析,数据平均值用L-S-D法进行显著性检验,当 $P<0.05$ 时认为其差异显著。图表采用Origin Pro 9.0绘制。

浸提去除率=浸提液中金属总量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )/土壤中金属总量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) $\times 100\%$

## 2 结果与讨论

### 2.1 单一材料对重金属Cd、Pb和Zn的去除率

随着浓度的增加,CA、AC和PBTCA对重金属Cd、Pb和Zn的去除率均呈上升趋势(图1)。CA、AC



浸提剂浓度  $\square$ 0.10 mol·L<sup>-1</sup>  $\square$ 0.25 mol·L<sup>-1</sup>  $\blacksquare$ 0.40 mol·L<sup>-1</sup>

CA, 柠檬酸; AC, 柠檬酸铵; PBTCA, 2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸  
不同小写字母标注表明处理间均值差异显著( $P<0.05$ )。下同  
Different lowercase letters indicate significant differences in mean among treatments( $P<0.05$ ). The same below

图1 单一螯合剂对重金属Cd、Pb和Zn的去除率

Figure 1 Effects of single chelating agents on soil Cd, Pb and Zn removal rates

和PBTCA均在浓度为 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对土壤重金属的去除效果最好(蒸馏水对3种重金属的去除率分别为0.51%、0.05%和0.08%)。但在实际工程应用中,考虑土壤重金属的去除效果和成本,浓度则不宜过度增加。因此,本研究选取3种螯合剂浓度为 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行后续试验。然而,2种辅助剂对土壤重金属Cd、Pb和Zn的去除效果较差,且均小于2.0%(表1)。因此,单一辅助剂难以直接用于去除土壤重金属Cd、Pb和Zn。

## 2.2 浸提液浓度

2种辅助剂FA、Met分别与3种螯合剂CA、AC和PBTCA构成的6种复合浸提剂对土壤重金属Cd、Pb和Zn的去除率随辅助剂浓度的增加而呈现不同的变化趋势(图2)。

Cd去除率除在FA与CA复合浸提时随FA浓度增加呈上升趋势外,与AC、PBTCA复合时,随FA浓度的增加其趋势均无明显变化;Met与3种螯合剂复合浸提时对Cd的去除率随浓度增加而略微波动,趋于平衡。这是由于相对添加Met而言,可能FA与重金属Cd化学结合更稳定<sup>[22]</sup>。因此,添加FA对Cd去除率提高效果更显著。在FA浓度为 $8.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大去除率61.98%,此时对CA去除Cd的提升率为10.45%。总体上,FA与3种螯合剂构成的复合浸提剂对辅助提升去除Cd的效果以CA为最高(3.53%~10.45%),AC次之(0.94%~5.73%)。

辅助剂在较高剂量时,6种复合浸提剂对Pb、Zn的浸提均有较好的去除效果。其中2种辅助剂FA和Met在 $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,与PBTCA复合浸提对Pb有最大去除率,分别为76.07%和76.57%,同时达到最高的增加值(8.10%和8.60%)。FA在 $8.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时提升CA和AC去除Zn的效果最好,提升率分别为12.08%和7.31%。Met辅助提升CA、AC和PBTCA去除土壤重金属Zn均

表现为正效应,在Met为 $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率增加值为5.64%~10.15%。

由此可见,与CA、AC和PBTCA单独浸提相比,加入FA和Met,在一定程度上提高了对土壤Cd、Pb和Zn的去除率。表明3种螯合剂与FA或Met可能相互作用。其原因可能是辅助剂与螯合剂作用后,2种有机酸辅助剂在金属表面形成多分子吸附层,从而促进其与重金属离子螯合<sup>[9,23]</sup>。2种辅助剂提升CA、AC对重金属Cd和Zn的浸提效果优于PBTCA。一方面可能是由于PBTCA与 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 等土壤干扰阳离子结合<sup>[24]</sup>,减少了FA或Met占据其结合位点的机会。另一方面,CA的酸溶作用将酸溶态重金属大量去除<sup>[8]</sup>。PBTCA的复合浸提剂浸提Pb的效果高于Cd和Zn,可能与PBTCA的化学结构有关<sup>[1]</sup>,表明其有潜力修复Pb污染的土壤。

## 2.3 浸提液pH

浸提液pH也是影响重金属去除效果的重要因素<sup>[25]</sup>。如图3所示,随着浸提液pH增加,6种复合浸提剂对Pb和Zn的去除率逐渐降低,其变化趋势基本相同。在混合浸提液pH值为2时,PBTCA与FA和Met构成的复合浸提液对Pb的去除率达84.12%和85.87%;CA的复合浸提剂对Zn的去除率分别为46.70%和53.56%。6种复合浸提剂对Cd的去除率随溶液pH的增加呈现不同的变化趋势。其中FA与CA复合浸提液对Cd的去除率随pH增加先升高后降低,且在pH为4时去除率为61.98%。AC与FA和Met的复合浸提液pH由7升高至9时,Cd的去除率略有增长。这可能是由于Cd在高pH范围内以带负电的 $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2^{2-}$ 的形式存在<sup>[26]</sup>。

总体来看,酸性条件下重金属的去除效率高于碱性条件。因为pH较低时,铁铝氧化物固定的重金属更容易从土壤中释放,与腐殖质结合的重金属元素也

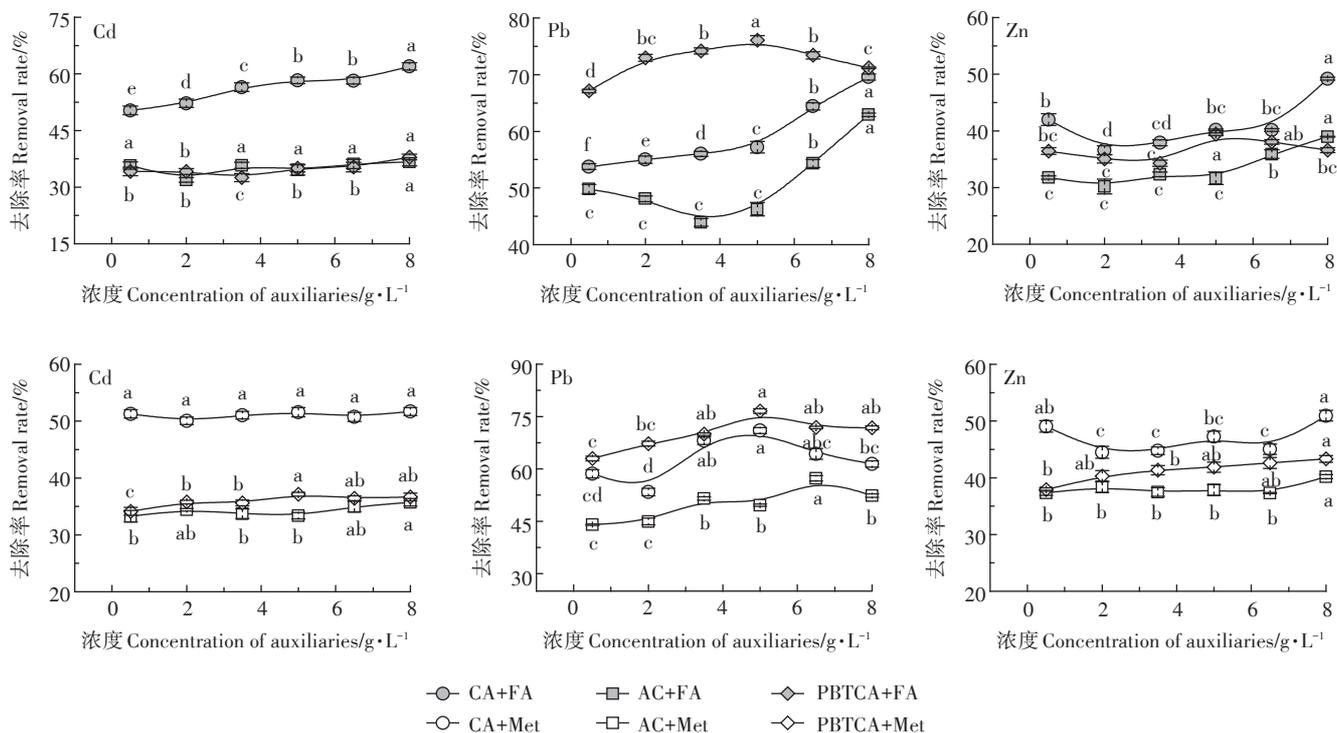
表1 单一辅助剂对重金属Cd、Pb和Zn的去除率(%)

Table 1 Effects of auxiliaries on soil Cd, Pb and Zn removal rates(%)

辅助剂 Auxiliaries	浓度 Concentration/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Cd	Pb	Zn
蒸馏水	0	0.51±0.08c	0.05±0.01d	0.08±0.03b
叶酸	2	0.58±0.23c	0.12±0.20d	0.11±0.23b
	5	0.97±0.06b	0.39±0.02c	0.24±0.02b
蛋氨酸	2	1.71±0.13a	0.57±0.04b	0.19±0.02b
	5	1.97±0.12a	1.30±0.09a	1.12±0.08a

注:数值表示为平均值±标准误差( $n=3$ )。同列不同小写字母标注表明处理间均值差异显著( $P<0.05$ )。

Note: The values are presented as the mean±standard error of the mean ( $n=3$ ). Different lowercase letters in a row indicate significant differences in mean among treatments ( $P<0.05$ ).



FA, 叶酸; Met, 蛋氨酸; CA, 柠檬酸; AC, 柠檬酸铵; PBTCA, 2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸。下同

图2 不同辅助剂浓度对土壤中Cd、Pb和Zn去除率的影响

Figure 2 Effects of the concentration of auxiliaries on soil Cd, Pb and Zn removal rates

更容易被活化,从而提高重金属化合物的可溶性,通过与浸提液中的氢离子交换,重金属离子去除率得到提高<sup>[10]</sup>;而pH过高时,重金属活化程度逐渐降低。由此可知,pH较低时对重金属Cd、Pb和Zn的去除率较高。但在实际应用中,pH过低不仅会破坏土壤结构,导致土壤酸化<sup>[27]</sup>,而且会提高经济成本,不利于实际工程应用。虽然pH为2~4时重金属去除率主要呈下降趋势,但变化不大。因此,选用浸提液pH为4既能最大程度地减少对土壤结构的破坏,也能有效地去除土壤重金属。

## 2.4 浸提时间

浸提时间是影响土壤重金属去除的另一重要因素<sup>[28]</sup>。从图4可以看出,浸提时间在0~120 min内,3种重金属的去除率均快速增加,之后趋于平衡,这可能是由重金属的限速溶解和解吸造成的<sup>[29]</sup>。浸提初期,土壤中易迁移的酸溶态被快速释放出来;随着浸提时间增加,与土壤结合较紧密的重金属也被浸提液缓慢洗出,因此各种重金属的解吸速率变缓,逐渐趋于平衡<sup>[30]</sup>。在浸提120 min时,土壤重金属的去除率达到最大。CA的复合浸提剂对Cd和Zn的浸提效果较其他复合浸提剂更好,其中,CA与FA复合时对

Cd、Zn的去除率最高可达61.98%和49.20%;而对Pb的去除效果最好的则是PBTCA与Met的复合浸提剂(76.57%),PBTCA与FA混合次之(76.07%)。

浸提时间超过120 min后,去除率趋于稳定。其主要原因是重金属离子与土壤颗粒结合牢固,从而导致重金属难以从土壤中解吸,且其去除率随时间的增加变化不大。合适的浸提时间不仅可以降低成本,还可以缩短土壤修复的时间。综合考虑后,本研究选用120 min为最佳浸提时间。

## 2.5 浸提前后土壤重金属形态变化

土壤中重金属的不同形态分布会影响其在土壤中的行为,迁移能力越强,对环境的影响越大<sup>[31]</sup>。从图5中可以看出,浸提前后土壤中重金属Cd、Pb和Zn的各个形态均有不同程度的变化。浸提前土壤中Cd主要以酸溶态和可氧化态形式存在,分别为 $5.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $4.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。经FA和Met与3种螯合剂复合浸提后,酸溶态含量显著降低( $P < 0.05$ ),分别下降46.5%~76.8%和50.9%~77.2%。CA与2种辅助剂复合浸提能够较好地去除土壤中酸溶态和可氧化态Cd,这主要是由于CA溶液呈酸性,可促进酸溶作用的发生。同时FA和Met与CA的协同作用释放出更

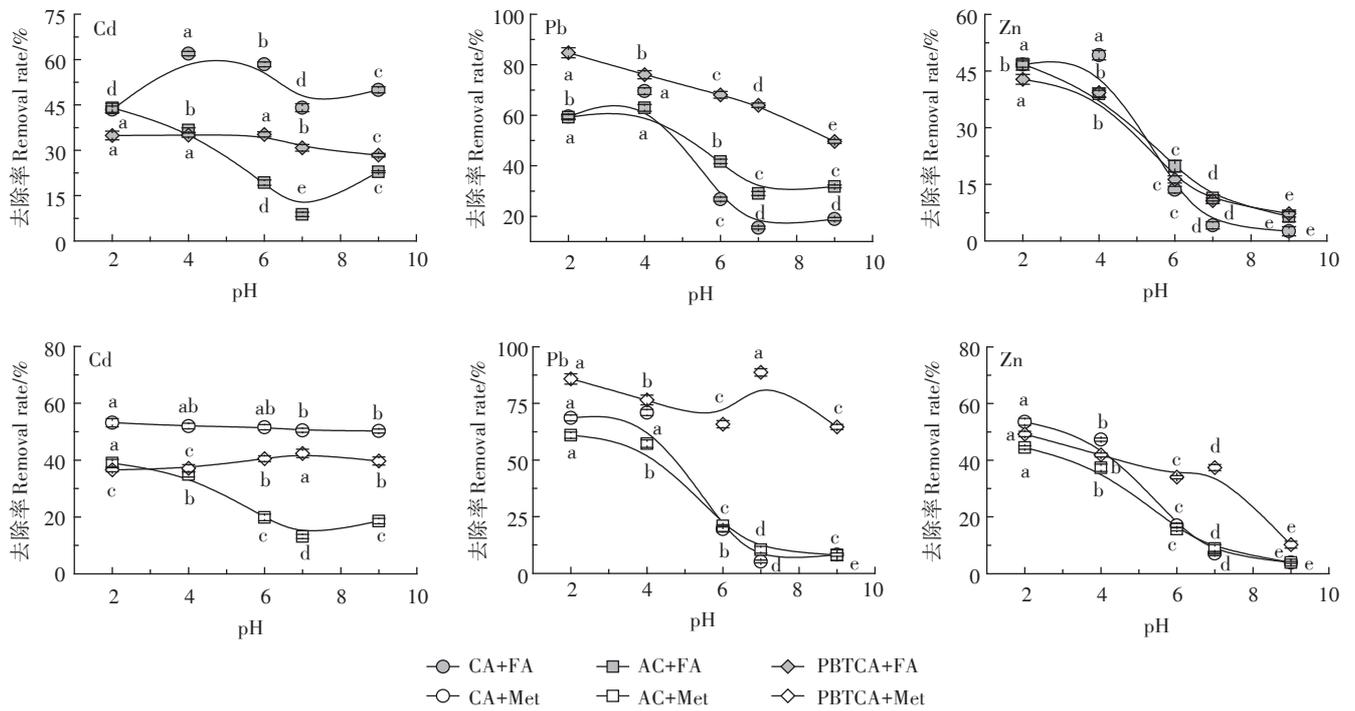


图3 混合浸提液的pH值对土壤中Cd、Pb和Zn去除率的影响

Figure 3 Effects of the solution pH on soil Cd, Pb and Zn removal rates by various combined solutions

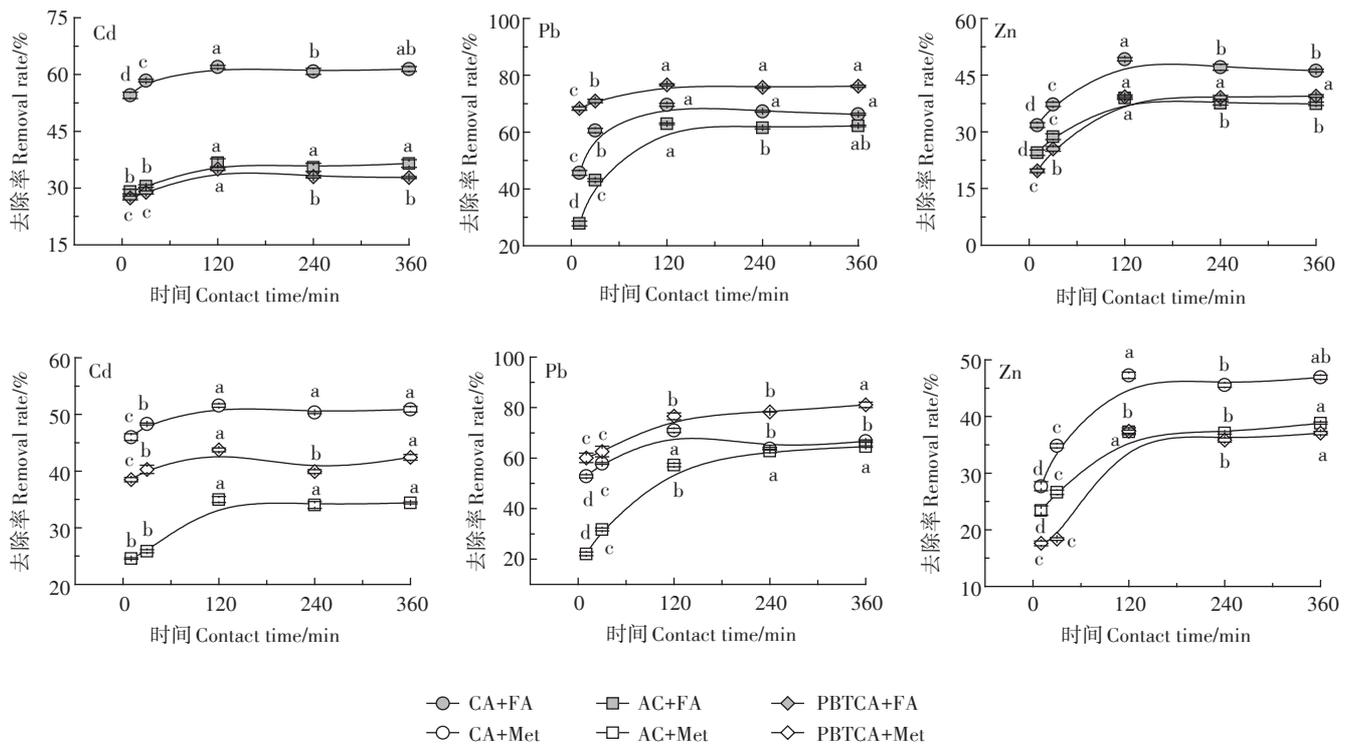
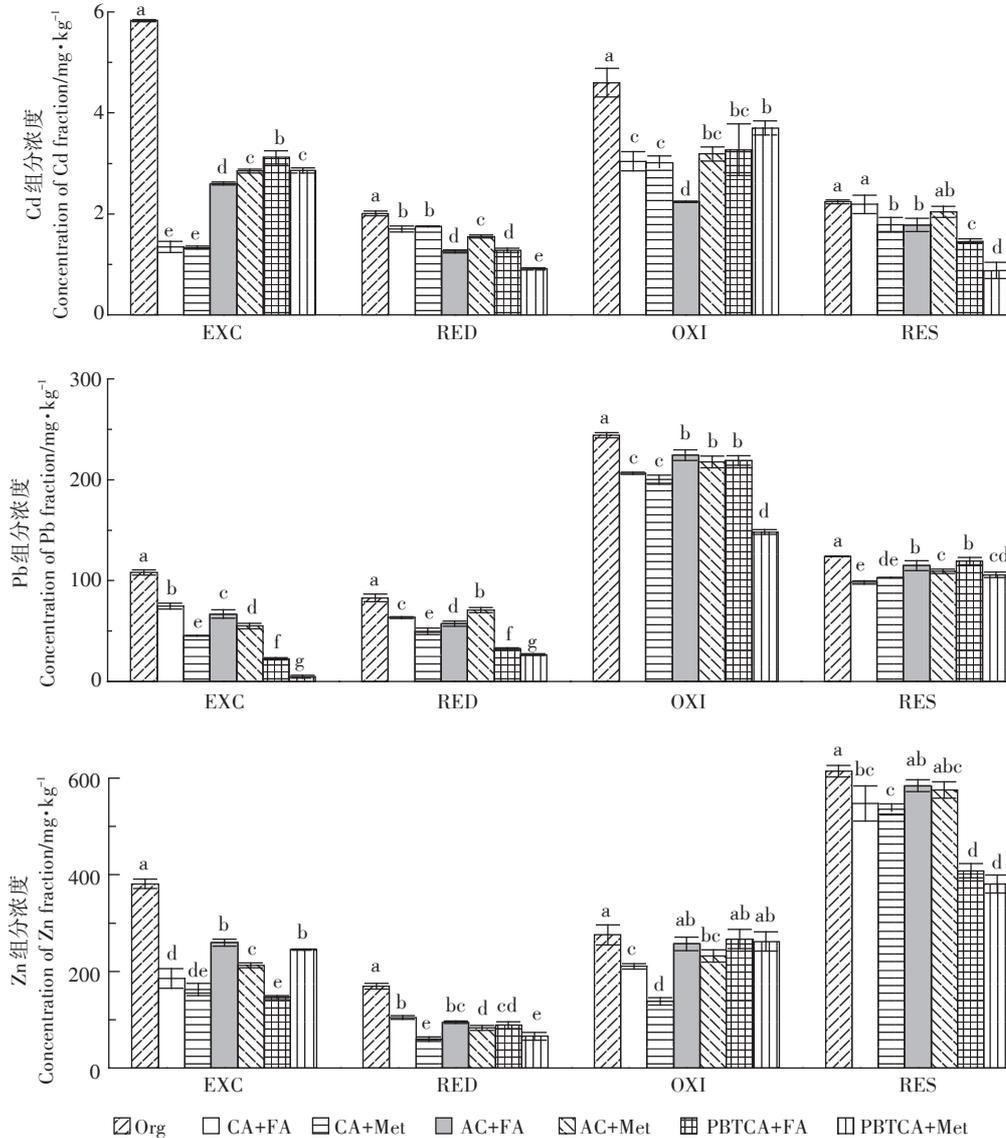


图4 不同浸提时间对土壤中Cd、Pb和Zn去除率的影响

Figure 4 Effects of the leaching time on soil Cd, Pb and Zn removal rates by various combined solutions



EXC, 酸溶态; RED, 可还原态; OXI, 可氧化态; RES, 残渣态。

Org 为浸提前土壤, CA+FA, CA+Met, AC+FA, AC+Met, PBTCFA+FA, PBTCFA+Met 为浸提后土壤

图5 复合浸提前后土壤中Cd、Pb和Zn的形态分布

Figure 5 Distribution of Cd, Pb and Zn fractions in soil before and after washing with various combined solutions

多的可氧化态重金属,与复合浸提液发生络合、螯合反应,从而被大量去除<sup>[9]</sup>。这表明混合浸提剂能改变土壤中重金属Cd的形态分布,使其易迁移和转化,再通过复合浸提去除<sup>[32]</sup>。

浸提前土壤中Pb主要为可氧化态形式,含量为244.1 mg·kg<sup>-1</sup>。与Cd组分变化相似,6种复合浸提剂均能大量去除酸溶态的Pb,PBTCFA与2种辅助剂复合使其含量最高分别下降79.3%和95.7%;同时Pb的可还原态也显著降低( $P<0.05$ )。其中,PBTCFA和Met组合能较好地去除可氧化态的Pb,使其含量下降39.3%。因此,PBTCFA与Met构成的复合浸提剂对Pb

的浸提效果最好。

而Zn主要以残渣态存在,其含量为614.2 mg·kg<sup>-1</sup>,占土壤Zn全量的41.9%,说明Zn较稳定存在于土壤矿物晶格中。这也是Zn去除率较低的原因<sup>[3]</sup>。与Cd、Pb组分变化相似,酸溶态、可还原态和可氧化态Zn显著降低( $P<0.05$ )。值得关注的是,当PBTCFA存在时,残渣态的Zn也显著降低( $P<0.05$ ),下降幅度为34%~38%。这表明PBTCFA与2种辅助剂复合浸提能较好地去除残渣态Zn。

综上所述,浸提后土壤中Cd、Pb和Zn的4种形态均得到不同程度的去除。其中,对浸提重金属贡献最

大的是酸溶态,其次是可还原态和可氧化态。表明主要是重金属的酸溶态、可还原态和部分可氧化态参与浸提反应,从而高效修复土壤。因此,本试验采用复合浸提液修复重金属污染的土壤切实可行。

### 3 结论

(1)单一整合剂CA、AC和PBTCA对土壤重金属Cd、Pb和Zn均有一定去除效果。三者 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,3种重金属的最高去除率分别为51.53%、67.97%和37.12%。

(2)加入FA或Met可以提高土壤中Cd、Pb和Zn的去除率。当混合浸提液pH值为4,浸提时间为120 min时,辅助剂提升3种土壤重金属去除率的最高增加值为10.45%、19.65%和12.08%。混合液浓度、pH和接触时间显著影响重金属的去除率( $P<0.05$ )。

(3)复合浸提后土壤中重金属的酸溶态、可还原态和部分可氧化态含量显著下降( $P<0.05$ ),减少了土壤重金属污染环境的风险。

#### 参考文献:

- [1] Cao Y R, Zhang S R, Wang G Y, et al. Enhancing the soil heavy metals removal efficiency by adding HPMA and PBTCA along with plant washing agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339:33-42.
- [2] Mignardi S, Corami A, Ferrini V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4):354-360.
- [3] 何绪文,王宇翔,房增强,等.铅锌矿区土壤重金属污染特征及污染风险评价[J].环境工程技术学报,2016,6(5):476-483.  
HE Xu-wen, WANG Yu-xiang, FANG Zeng-qiang, et al. Pollution characteristics and pollution risk evaluation of heavy metals in soil of lead-zinc mining area[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2016, 6(5):476-483.
- [4] Zhou N, Chen H G, Xi J T, et al. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232:204-210.
- [5] 孟龙,张世熔,王贵胤,等.四种生物质材料水浸提液对锌污染土壤的淋洗效果研究[J].环境科学学报,2015,35(4):1152-1156.  
MENG Long, ZHANG Shi-rong, WANG Gui-yin, et al. Removal efficiency of Zn from contaminated soil by water extract of four types of biological materials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(4):1152-1156.
- [6] Khalid S, Shahid M, Niazi N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 182:247-268.
- [7] 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.
- [8] 吴烈善,吕宏虹,苏翠翠,等.环境友好型淋洗剂对重金属污染土壤的修复效果[J].环境工程学报,2014,8(10):4486-4491.  
WU Lie-shan, LÜ Hong-hong, SU Cui-cui, et al. Remediation of heavy metals contaminated soil by washing with environmentally friendly washing liquids[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(10):4486-4491.
- [9] 吴烈善,戚思雨,孔德超,等.单宁酸与柠檬酸复合淋洗去除土壤中重金属Cd的研究[J].环境工程,2016,34(8):178-181.  
WU Lie-shan, XIAN Si-yu, KONG De-chao, et al. Remediation of Cd polluted soil by co-leaching of tannic acid and citric acid[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(8):178-181.
- [10] 许中坚,许丹丹,郭素华,等.柠檬酸与皂素对重金属污染土壤的联合淋洗作用[J].农业环境科学学报,2014,33(8):1519-1525.  
XU Zhong-jian, XU Dan-dan, GUO Su-hua, et al. Combined leaching of heavy metals in soil by citric acid and saponin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8):1519-1525.
- [11] Li Y J, Hu P J, Zhao J, et al. Remediation of cadmium- and lead-contaminated agricultural soil by composite washing with chlorides and citric acid[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(7):5563-5571.
- [12] 刘仕翔,胡三荣,罗泽娇.EDTA和CA复配淋洗剂对重金属复合污染土壤的淋洗条件研究[J].安全与环境工程,2017,24(3):77-83.  
LIU Shi-xiang, HU San-rong, LUO Ze-jiao. Study on compounding EDTA and CA leaching heavy metals contaminated soil[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, 24(3):77-83.
- [13] Pérezesteban 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.
- [14] Wang Y Y, Lu H H, Liu Y X, et al. Ammonium citrate-modified biochar: An adsorbent for La(III) ions from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509:550-563.
- [15] Zhang B, Zhang L, Li F, et al. Testing the formation of Ca-phosphate precipitates and evaluating the anionic polymers as Ca-phosphate precipitates and  $\text{CaCO}_3$  scale inhibitor in simulated cooling water[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(12):3883-3890.
- [16] Alimba C G, Dhillon V, Bakare A A, et al. Genotoxicity and cytotoxicity of chromium, copper, manganese and lead, and their mixture in WIL2-NS human B lymphoblastoid cells is enhanced by folate depletion[J]. *Mutation Research*, 2016, 798/799:35-47.
- [17] Jiang C, Wang Q, Zhang Y, et al. Separation of methionine from the mixture with sodium carbonate using bipolar membrane electrodialysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 498:48-56.
- [18] Sun Q, Guo Y, Li J, et al. Effects of methionine hydroxy analog chelated Cu/Mn/Zn on laying performance, egg quality, enzyme activity and mineral retention of laying hens[J]. *Journal of Poultry Science*, 2012, 49(1):20-25.

- [19] Gilliam F S, Billmyer J H, Walter C A, et al. Effects of excess nitrogen on biogeochemistry of a temperate hardwood forest: Evidence of nutrient redistribution by a forest understory species[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 146:261-270.
- [20] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京:中国农业出版社, 2000. BAO Shi-dan. Soil agricultural and chemical analysis method[M]. 3th Edition. Beijing:China Agricultural Press, 2000.
- [21] Nemati K, Bakar N A, Abas M R, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1):402-410.
- [22] Zhu M, Li B, Xiao M, et al. Folic acid protected neural cells against aluminum-maltolate-induced apoptosis by preventing miR-19 down-regulation[J]. *Neurochemical Research*, 2016, 41(8):2110-2118.
- [23] An C J, Huang G H, Wei J, et al. Effect of short-chain organic acids on the enhanced desorption of phenanthrene by rhamnolipid biosurfactant in soil-water environment[J]. *Water Research*, 2011, 45(17):5501-5510.
- [24] Shen Z H, Li J S, Xu K, et al. The effect of synthesized hydrolyzed polymaleic anhydride(HPMA) on the crystal of calcium carbonate[J]. *Desalination*, 2012, 284(1):238-244.
- [25] Zou Z L, Qiu R L, Zhang W H, et al. The study of operating variables in soil washing with EDTA[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1):229-236.
- [26] Gidaracos E, Giannis A. Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2006, 172(1/2/3/4):295-312.
- [27] 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 CSAE*, 2009, 25(10):231-235.
- [28] 李丹丹, 郝秀珍, 周东美, 等. 淋洗法修复铬渣污染场地实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(12):2451-2457. LI Dan-dan, HAO Xiu-zhen, ZHOU Dong-mei, et al. Remediation of chromium residue contaminated soil using a washing technology[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(12):2451-2457.
- [29] Yip T, Tsang D, Ng K, et al. Kinetic interactions of EDDS with soils. I. Metal resorption and competition under EDDS deficiency[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3):831-836.
- [30] 刘岚昕. 酒石酸淋洗过程中土壤重金属解吸动力学特征[J]. 环境保护科学, 2012, 38(2):27-29. LIU Lan-xin. Kinetics characteristics of heavy metals desorption from contaminated soil during tartaric acid leaching[J]. *Environmental Protection Science*, 2012, 38(2):27-29.
- [31] 陈冬月, 施秋伶, 张进忠, 等. 螯合剂和鼠李糖脂联合淋洗污染土壤中Cd[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12):2334-2344. CHEN Dong-yue, SHI Qiu-ling, ZHANG Jin-zhong, et al. Leaching characteristics of Cd in the contaminated soils with chelates and rhamnolipid[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12):2334-2344.
- [32] Mihee L, Han G C, Ji-Whan A, et al. Leachability of arsenic and heavy metals from mine tailings of abandoned metal mines[J]. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2009, 6(11):2865-2879.