

柠檬酸对中低污染土壤中重金属的淋洗动力学

许超^{1,2}, 夏北城^{2*}, 林颖²

1. 华南农业大学资源与环境学院, 广东 广州 510642; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275

摘要: 采用 0.05 mol·L⁻¹ 的柠檬酸作为淋洗剂, 对受酸性矿山废水污染的中低污染负荷土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 进行了振荡淋洗研究, 并运用一级动力学方程、Elovich 方程和双常数方程进行模拟。结果表明, 污染土壤中重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除率随着淋洗时间的延长而不断增加。中污染负荷土壤的 Cd、Pb、Cu、Zn 去除率高于低污染负荷土壤。双常数方程是描述污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 淋洗动力学过程的最佳方程。Cd、Pb、Cu、Zn 的淋洗去除速率随淋洗时间延长而不断降低, 其中污染土壤中的淋洗去除速率大于在低污染土壤中的淋洗去除速率。柠檬酸适合用于受酸性矿山废水污染的中等污染程度中重金属的淋洗去除。

关键词: 重金属; 土壤污染; 淋洗; 柠檬酸; 动力学

中图分类号: X131.1

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0507-04

重金属元素进入土壤环境后很难降解, 容易存留于表层土壤而被农作物吸收, 并通过食物链对人体及生态造成危害^[1], 因此对重金属污染土壤的修复研究已成为土壤污染处理方向的重要课题之一。近年来已有较多研究涉及土壤中重金属的解吸及淋洗技术, 土壤淋洗不仅可单独应用于小面积污染土壤的治理, 还可作为其它污染土壤修复方法的前期处理技术, 是一种有效并且切实可行的土壤污染修复技术。天然有机酸是目前使用较多的一种淋洗剂^[2-6], 除了对土壤中重金属有一定清除能力外, 其生物降解性也很好, 对环境无污染, 是一类非常有应用前景的环境友好型淋洗剂。柠檬酸是自然界中一种常见的天然有机酸, 目前国内外关于柠檬酸淋洗修复重金属污染土壤的研究, 只集中在振荡淋洗条件下一些工艺参数的研究上^[5-8], 而关于淋洗动力学的研究较少。此外, 柠檬酸应用于酸性矿山废水污染土壤中重金属淋洗的研究国内外尚未见报道。曾敏等^[9]研究表明, 柠檬酸作为萃取剂对 Pb、Cd、Zn 复合污染土壤中重金属的去除效果在 0.05 mol L⁻¹ 时效果最佳。有鉴于此, 本研究选用粤北大宝山矿区下游受酸性矿山废水污染的土壤为供试样品, 采用 0.05 mol·L⁻¹ 的柠檬酸对污染土壤中重金属进行淋洗动力学研究。

1 材料与方法

1.1 供试材料

采集粤北大宝山矿区下游受酸性矿山废水污染的中低污染负荷的水稻田表层 0~20 cm 土壤样品各一个, 用聚乙烯薄膜封口袋包装。土壤样品室温

风干, 粉碎, 过 20 目筛, 用以分析土壤 pH、碱解氮和有效磷, 另取少量土样磨细全部过 100 目筛, 用于测定有机质、Cd、Cu、Pb 和 Zn 全量。柠檬酸为分析纯试剂。见表 1。

表 1 供试土壤的基本化学性质及其重金属含量
Table 1 The basic chemical properties and content of heavy metals in the soil samples

土样	pH	$w(\text{有效磷})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{水解氮})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{有机质})/(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{重金属})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$			
					Cd	Pb	Cu	Zn
中污染土	4.98	42.28	32.81	15.04	1.55	250.94	593.37	232.69
低污染土	5.22	35.93	43.90	12.56	0.68	89.77	304.18	113.54

1.2 试验方法

称取上述过 20 目筛的土样 1.00 g, 置于一系列 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL (土: 液 = 1: 10) 0.05 mol L⁻¹ 柠檬酸。将上述混合液于室温下振荡不同时间后, 过 0.45 μm 膜, 用 ICP-OES (Optima 5300DV, Perkin-Elmer Instruments, USA) 测定上清夜中重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 含量。振荡处理时间分别为 5、10、15、30、45、90、120、180、240、360、480、600 和 720 min。每处理重复 3 次。

1.3 分析方法

土壤样品 pH 值 (水土比 2.5: 1) 用 pH 计测定; 有机质采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定; 碱解氮采用碱解扩散法测定; 有效磷采用碳酸氢钠法测定; 重金属全量采用 HF-HClO₄-HNO₃ 消煮^[10]。用 ICP-OES (Optima 5300DV, Perkin-Elmer Instruments,

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目 (06202438); 中山大学 985 工程环境污染控制与修复技术创新平台项目

作者简介: 许超 (1978 年生), 男, 博士, 主要从事污染控制与修复技术研究。E-mail: xuchao1388@126.com

*通讯作者: 夏北成, 教授, E-mail: xiabch@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2009-01-18

USA) 测定重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 含量。

2 结果与分析

2.1 柠檬酸对污染土壤中重金属去除率的时间动态

柠檬酸对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除率随着淋洗时间的延长而不断增加。淋洗过程中, 中污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除率均大于其在低污染土壤中的去除率, 且随着淋洗时间的延长差异越大。经过 720 min 反应后, 中污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除率分别为 43.23%、17.20%、11.18%、26.44%, 低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除率分别为 30.88%、4.73%、5.59%、20.26% (图 1)。由此可见, 柠檬酸对中低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 淋洗去除差异较大的是 Pb 和 Cd、而 Cu 和 Zn 的差异较小。柠檬酸对中污染土壤和低污染土壤中 4 种重金属淋洗去除能力由大到小的顺序

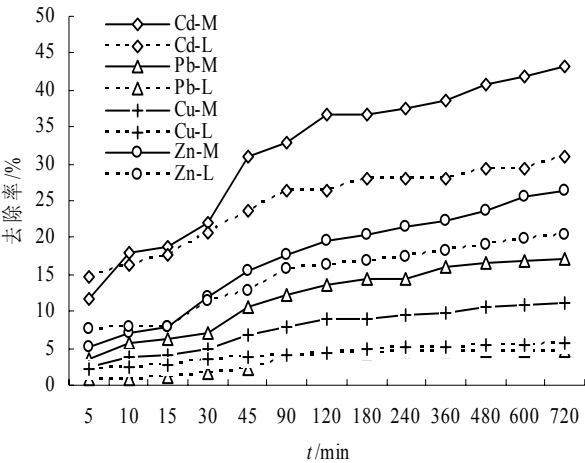


图 1 柠檬酸对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 去除率的时间动态
Fig. 1 Dynamics of remove rate of Cd, Pb, Cu and Zn by citric acid in contaminated soil

注: M—中污染土壤, L—低污染土壤

分别为: Cd, Zn, Pb, Cu 和 Cd, Zn, Cu, Pb。
中污染土壤中 Cd、Pb 和 Cu 的淋洗去除率在反

应的前 120 min 增加较快, 此时 Cd、Pb 和 Cu 的淋洗去除率均达到了最大去除率的 80%以上、为快速反应阶段, 120 min 后去除率增速减慢, 为慢速反应阶段; Zn 的去除率在反应的前 240 min 增加较快, 而 240 min 后去除率增速减慢 (图 1)。低污染土壤中 Cd 和 Pb 的淋洗去除率在反应的前 90 min 增加较快、为快速反应阶段, 90 min 后去除率增速减慢, 为慢速反应阶段; Cu 和 Zn 的去除率在反应的前 120 min 增加较快, 而 120 min 后去除率增速减慢 (图 1)。由此可见, 柠檬酸对中低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的淋洗过程可分为快速反应阶段和慢速反应阶段; 柠檬酸对中低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 淋洗反应的快速反应和慢速反应的时间段存在一定的差异, 柠檬酸对中污染土壤 Cd、Pb 和 Zn 的淋洗反应的快速反应时间段短于低污染土壤, 而 Cu 的淋洗反应的快速反应时间段中低污染土壤相差不大。淋洗动力学曲线的快速反应阶段对应于静电吸附态重金属的淋洗解吸, 而慢速反应阶段主要对应于专性吸附态重金属的淋洗解吸^[11-13]。

2.2 污染土壤中重金属淋洗动力学方程

污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的淋洗行为可通过 Elovich 方程、双常数方程和一级动力学方程进行拟合 (表 2)。对 Cd、Pb、Cu、Zn 来说, 除了一级动力学方程的 r 值较低以外, Elovich 方程和双常数方程均适合于拟合柠檬酸对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的淋洗动力学过程, 模型拟合从优到劣的顺序为: 双常数方程, Elovich 方程, 一级动力学方程。有研究表明, 如果淋洗解吸过程的数据与 Elovich 方程具有较好的拟合性, 即具有相对较高的拟合相关系数 r 值, 说明淋洗解吸过程是非均相扩散过程^[13]。在本试验中, 柠檬酸对 Cd、Pb、Cu、Zn 淋洗解吸过程与 Elovich 过程拟合的 r 值较高, 且模型的拟合度也较好, 说明柠檬酸对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的淋洗解吸过程为非均相

表 2 Cd、Pb、Cu、Zn 淋洗动力学方程的相关系数和标准误差

Table 2 Correlation coefficient and standard error of washing kinetic equations for Cd, Pb, Cu and Zn

重金属	土壤	Elovich 方程 $S=A+B\ln t$		双常数方程 $\ln S=A+B\ln t$		一级动力学方程 $\ln S=\ln S_{\max}+Bt$	
		r	SE	r	SE	r	SE
Cd	中污染土	0.981***	0.033	0.955***	0.127	0.711**	0.302
	低污染土	0.981***	0.008	0.969***	0.064	0.735**	0.177
Pb	中污染土	0.991***	1.630	0.971***	0.126	0.741**	0.355
	低污染土	0.964***	0.420	0.955***	0.232	0.693**	0.563
Cu	中污染土	0.984***	2.300	0.971***	0.119	0.741**	0.336
	低污染土	0.995***	0.375	0.986***	0.053	0.785**	0.200
Zn	中污染土	0.994***	1.975	0.971***	0.135	0.740***	0.380
	低污染土	0.987***	0.886	0.974***	0.087	0.770**	0.245

S: 淋洗量, $S_{\max}$: 最大淋洗量, * $p<0.05$, ** $p<0.01$, *** $p<0.001$ 。模型拟合度常用相关系数 r 和标准误差 SE 来衡量, r 越大, SE 越小, 该模型越优。

扩散过程^[11]。

2.3 污染土壤中重金属去除速率的变化

随着淋洗解吸平衡时间的延长，柠檬酸对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的淋洗去除速率也在不断的变化，去除速率与淋洗量和淋洗时间三者存在一定的关系。对污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 淋洗过程的最佳模拟方程—双常数方程进行微分求导，便可求得污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 去除速率随时间的变化方程：

$$\ln\left(\frac{ds}{dt}\right) = \ln V = (B - 1) \ln t + \ln B + A(t \geq 1)$$

式中：V 为污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除速率；A 和 B 为双常数方程中的两个常数；B-1 为土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除速率对数与时间对数直线方程的斜率，即去除下降率，lnB+A 为 t=1 时刻 Cd、Pb、Cu、Zn 去除速率的自然对数。

根据式（1）可求得任意时刻污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除速率。根据柠檬酸对 中低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除速率的自然对数 lnV 与时间对数 lnt 的关系，可推导出 8 个线性方程（表 3）。由表 3 中的线性方程的斜率与截距可知，在污染土壤重金属淋洗反应的不同阶段，其淋洗去除速率不同，而且随时间延长，淋洗去除速率逐渐减小。Cd、Pb、Cu、Zn 在中污染土壤中的淋洗去除速率大于其在低污染土壤中的淋洗去除速率（表 3）。

表 3 污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 去除速率的自然对数与时间对数的线性方程

Table 3 Linear equations between the logarithm of time (ln t) and remove rate of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated soil

重金属	土壤	方程
Cd	中污染土	$\ln V = -0.761 \ln t - 3.296$
	低污染土	$\ln V = -1911 \ln t - 4.396$
Pb	中污染土	$\ln V = -1.204 \ln t + 0.732$
	低污染土	$\ln V = -0.832 \ln t - 1.940$
Cu	中污染土	$\ln V = -1.259 \ln t + 1.190$
	低污染土	$\ln V = -1.682 \ln t - 0.012$
Zn	中污染土	$\ln V = -1.136 \ln t + 0.991$
	低污染土	$\ln V = -1.519 \ln t + 0.250$

3 结论

污染土壤中重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 的去除率随着淋洗时间的延长而不断增加。中污染负荷土壤的 Cd、Pb、Cu、Zn 去除率高于低污染负荷土壤。重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 的淋洗过程可分为快速反应阶段和慢速反应阶段，淋洗动力学曲线的快速反应阶段对应于静电吸附态重金属的淋洗解吸，而慢速反应阶段主要对应于专性吸附态重金属的淋洗解吸。双常数方程是描述污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸动力学过程的最佳方程，其次为 Elovich 方

程，一级动力学方程拟合效果一般。Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸速率随解吸时间延长而不断降低。Cd、Pb、Cu、Zn 在中污染土壤中的淋洗去除速率大于其在低污染土壤中的淋洗去除速率。柠檬酸适用于受酸性矿山废水污染的中等污染程度土壤中重金属的淋洗去除。

参考文献：

[1] PANDEY N, SHARMA C P. Effect of metal Co^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} on growth and metabolish of cabbage[J]. Plant Science, 2002, 163: 753-758.

[2] ROBERT W P. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 66: 151-210.

[3] 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷. 有机酸对土壤中镉的解吸及影响因素[J]. 土壤学报, 2003, 40(5): 731-737.

GAO Yanzheng, HE Jizheng, LING Wanting. Effect of organic acids on cadmium desorption from soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(5): 731-737.

[4] 魏世强, 木立坚, 青长乐. 几种有机物对紫色土镉溶出效应与吸附-解吸行为影响的研究[J]. 土壤学报, 2003, 40(1): 110-117.

WEI Shiqiang, MU Lijian, QING Changle. Effects of several organic substances on the solubility and adsorption-desorption behaviors of cadmium in purplish soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(1): 110-117.

[5] WASAY S A, BARRINGTON S, TOKUNAGA S. Organic acids for the in situ remediation of soil pollution by heavy metals: soil flushing in columns[J]. Journal of Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 127: 301-314.

[6] POLETTINI A, POMI R, ROLLE E, et al. A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137: 1458-1465.

[7] YUAN S H, XI Z M, JIANG Y, et al. Desorption of copper and cadmium from soils enhance by organic acids[J]. Chemosphere, 2007, 68: 1289-1297.

[8] DI PALMA L, MECOZZI R. Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147: 768-775.

[9] 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 Min, LIAO Baihan, ZENG Qingru, et al. Effects of three extractants on removal and availabilities of heavy metals in contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25 (4): 979-982.

[10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000.

LU Rukun. Assay on Agro-Chemical Properties of Soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.

[11] 于颖, 周启星. 重金属铜在黑土和棕壤中解吸行为的比较[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 128-132.

YU Ying, ZHOU Qixing. Comparison on desorptive behavior of copper in phaeozem and burozem[J]. Environmental Science, 2004, 25 (1): 128-132.

[12] 杨亚提, 张一平, 张卫华. 铜在土壤-溶液界面吸附-解吸特性的研究[J]. 西北农业学报, 1998, 7(4): 82-85.

- YANG Yati, ZHANG Yiping, ZHANG Weihua. Adsorption-desorption characteristics of copper (II) at the soil-solution interface[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 1998, 7(4): 82-85.
- [13] 郭观林, 周启星. 重金属镉在黑土和棕壤中的解吸行为比较[J]. 环

境科学, 2006, 27(5): 1013-1019.

GUO Guanlin, ZHOU Qixing. Comparison on desorptive behavior of cadmium in phaeozem and burozem[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5): 1013-1019.

Kinetics of heavy metals in medium and slight pollution load soils under effects of citric washing

Xu Chao^{1,2}, Xia Beicheng^{2*}, Lin Ying²

1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract: Citric ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) was used as a washing solution to leach Cd, Pb, Cu, and Zn in soils with medium and slight pollution loads, which contaminated by acid mine drainage in the lower stream of Dabaoshan mine area, Guangdong Province. First-order dynamics equation, Elovich equation, and double-constant equation were employed to describe the dynamic process. The results showed that the removal rates of Cd, Pb, Cu and Zn increased with increasing action time. The removal efficiencies of Cd, Pb, Cu and Zn in soil with medium pollution load were higher than those in soil with slight pollution load. Two-constant equation was the best model to describe the leaching kinetics of Cd, Pb, Cu, and Zn. The removal velocity of Cd, Pb, Cu, and Zn in the soils decreased with increasing duration of washing. The removal velocity of Cd, Pb, Cu and Zn in soil with medium pollution load was faster than those in soil with slight pollution load. In short, citric was suitable for a washing solution to leach Cd, Pb, Cu, and Zn in soils with medium pollution load which contaminated by acid mine drainage.

Key words: heavy metal; soil pollution; washing; citric; kinetics