

有机化合物和硝酸溶液对复合污染土壤中 Cu、Zn、Pb 释放的影响*

倪才英^{1,3} 田光明¹ 骆永明² 陈英旭¹

(1 浙江大学环境工程系, 杭州 310029)

(2 中国科学院南京土壤研究所土壤和环境生物修复研究中心, 南京 210008)

(3 江西师范大学地理与环境学院, 南昌 330027)

摘要 研究了等浓度的不同有机酸、有机盐、人工螯合剂和不同浓度 HNO_3 溶液对复合污染土壤中 Cu、Zn、Pb 的浸提性及其潜在释放性。结果表明: 四种有机酸对铜的释放顺序为: 柠檬酸 > 草酸 > 酒石酸 > 苹果酸, 对锌的释放顺序为: 柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸 > 酒石酸, 对铅的释放顺序为: 柠檬酸 > 酒石酸 > 苹果酸 > 草酸; 有机盐对这些金属的释放顺序较为一致: EDTA > 柠檬酸钠 > 草酸钠 > 酒石酸钾钠(铅为酒石酸钾钠 > 草酸钠)。对这三种金属来说, 铜是最易释放的元素, 锌次之, 铅最差。从释放特征来看, 各种有机化合物对不同的金属表现不尽相同, 人工螯合剂 EDTA、柠檬酸钠、有机酸对铜, EDTA、酒石酸钾钠对铅, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ 和 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ 对铜、锌、铅等的释放速率较快; 草酸钠对铜、锌, 草酸对铅, $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ 对铜、锌、铅等的释放速率较慢, 其它释放剂的释放速率介于两者之间。

关键词 化学浸提性; 重金属; 硝酸溶液; 有机化合物; 土壤复合污染

中图分类号 S153.4 文献标识码 A

土壤中重金属的生物有效性及潜在毒性是土壤污染及其修复研究的重要内容。在污染的农田生态系统中重金属的生物有效性或毒性不仅取决于重金属在土壤溶液中的浓度、形态, 而且还取决于其从土壤固相向液相的释放容量。事实上, 无论是重金属的土壤溶液浓度还是其释放在很大程度上受到土壤 pH 和有机化合物特别是可溶性有机物质的种类及其含量的影响^[1,2]。在过去的研究中, 人们用酸性水溶液和较强的外源有机络合剂如 EDTA 活化释放人工模拟污染土壤中的重金属^[3~6]。但是, 由于短时间(大部分添加时间只有 1~2 个月)的作用, 人工模拟污染土壤中的重金属形态分配及化学行为与自然污染土壤中的不一样^[7], 所以模拟污染土壤的实验结果往往不能很好地反映或预测农田污染的实际。为了将室内研究更好地与田间应用紧密地结合起来, 有的研究者将重金属与土壤的接触时间延长至 3 年^[8], 但是污染物一次性大剂量或多种污染金属元素按固定配比的加入, 与自然土体中的实际污染情况还是相差甚远。因此, 近年来, 人们对自然污染土壤重金属的淋溶、活化研究逐渐增多。例如, 杨

仁斌等对铅锌尾矿污染土壤中重金属的释放效应的研究证明, 16 mmol L^{-1} 有机酸和氨基酸对土壤中重金属铜、锌、铅、镉有较强的活化效应, 其中柠檬酸、酒石酸和草酸的活化能力最强^[9]。Sun 等的研究表明, EDTA 对铜、锌、铅、镉的释放能力相近, 但在淋溶实验中, 铜是最易活化的元素, 锌次之, 铅的活化能力最低^[10]。

浙江省某地在 20 世纪 80 年代末和 90 年代初, 曾有几十家小高炉铜冶炼厂多年向外排放含重金属污染物的烟尘和污水。大面积的耕地受到不同程度的污染, 其中有的耕地因受污染而无法种植作物, 甚至连杂草也枯死, 有的稻田只能免强栽种单季稻, 但产量已很低。本文通过模拟根分泌的有机化合物和常用的螯合剂及不同浓度硝酸溶液研究了该污染农田土壤中铜、锌、铅的释放状况, 为农田土壤的污染控制和修复治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 土样 采自浙江省某污染地, 该地的年平

* 国家自然科学基金(40271060, 40125005)、浙江省自然科学基金(402017)和国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410810)资助

作者简介: 倪才英(1968~), 女, 江西余江人, 浙江大学在职博士生, 江西师范大学副教授, 研究方向为环境污染模拟与控制

收稿日期: 2002-11-30; 收到修改稿日期: 2003-06-23

均降雨量为 1 400 mm, 年均气温 16℃。采样点为距小高炉铜冶炼厂约 50 m 的农田, 在一块约 0.8 hm² 的水稻田中采用对角线五点法取样, 混合。土壤类型为泥

沙质水稻土。土样取自 0~ 20 cm 表层土壤, 经风干过 1 mm 筛, 室温保存备用。土壤基本性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Some properties of the soil used

pH (H ₂ O, I: 2.5)	有机质 OM (g kg ⁻¹)	阳离子代换量 CEC (cmol kg ⁻¹)	Cu		Zn		Pb	
			全量 Total	有效量 Available	全量 Total	有效量 Available	全量 Total	有效量 Available
			mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	
7.9	34.0	8.3	1247.8	206.6	1524.1	76.7	1036.6	110.3

1.1.2 试剂 EDTA(EDTA-Na₂)、草酸、草酸钠、柠檬酸、柠檬酸钠(柠檬酸三钠)、酒石酸、酒石酸钾钠和 DL-苹果酸, 均为分析纯试剂, 配成 12 mmol L⁻¹ 的溶液; 优级纯浓 HNO₃ 配成 1 mol L⁻¹、0.1 mol L⁻¹ 和 0.01 mol L⁻¹ 溶液, 备用。

1.2 方法

1.2.1 释放实验 称取 11 份 1.00 g 过 1 mm 筛的土样于 11 支干净称重的 50 ml 离心管中, 分别加入 20 ml 上述各种试剂(见 1.1.2), 在室温(20℃)条件下于万利达 HZ-9211K 恒温振荡器上(250 r min⁻¹) 振荡 2 h 后, 静置 24 h, 然后在 SORVALL Biofuge Stratos 离心机上离心 8 min(8 000 min⁻¹ g⁻¹), 用中速定量滤纸过滤, 滤液备测, 残留物称重, 以求残留量。重复以上步骤 5~ 7 次(每天提取一次, 相当于 5~ 7 d, 随各释放剂而异)直至滤液中目标重金属离子检测不出为止。重复 3 次。

1.2.2 形态分析 参见文献[11]。(1) 交换态: 称过 1 mm 筛的土样 1.00 g 于贴好标签并已称重的 50 ml 离心管中, 加入 20 ml 0.11 mol L⁻¹ HOAc, 在 25℃ 条件下振荡 16 h(250 r min⁻¹), 然后离心 8 min(8 000 min⁻¹ g⁻¹), 中速定量滤纸过滤, 滤液待测, 离心管及内含物称重, 以求残留量;(2) 还原态: 加 20 ml 0.1 mol L⁻¹ NH₂OH·HCl(用 HNO₃ 调节 pH 到 2.0) 于上述离心管中, 振荡、离心、过滤、称重操作条件同(1)。(3) 氧化态: 加 5 ml 30% H₂O₂ 于(2)离心管中, 在室温下静置 1 h(盖子打开), 放入 85℃ 水浴, 待将干时再加 5 ml 30% H₂O₂, 重复操作 3 次, 水浴干后加入 25 ml 1.0 mol L⁻¹ NH₄OAc 溶液(用 HOAc 调节 pH = 5.0), 振荡、离心、过滤操作条件同(1)。(4) 残留态: 土壤全量减去上述三步提取量之和, 即全量 - 交换态 - 还原态 - 氧化态。重复 3 次。

1.2.3 全量分析 称过 100 目筛的土样 0.100 0 g 于已编号的干净聚四氟乙烯坩埚中, 用去离子水湿

润, 加 7 ml HF, 再加 1 ml HNO₃, 消煮至近干, 取下, 冷却后沿壁再加 5 ml HF, 消煮至近干, 取下, 冷却后沿壁加 2 ml HClO₄, 煮到不再冒白烟, 瓶内残渣呈均匀的浅黄色, 取下坩埚, 加 1: 1 HNO₃(HNO₃: H₂O) 1 ml, 加热溶解残渣, 至完全澄清后转移至 25 ml 试管中, 待测。重复 3 次。

1.2.4 有效量测定 DTPA 法^[12], 重复 3 次。

1.2.5 重金属浓度的测定 用 PERKIN ELMER 的 AA100 型原子吸收分光光度计测定滤液中重金属浓度。

2 结果与讨论

2.1 有机酸的释放能力

由图 1 可看出: 各有机酸对铜的释放能力最强, 对铅的释放能力最弱。在各有机酸的释放效应中, 草酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸对铜的释放总量均在 800 mg kg⁻¹ 土以上, 其中草酸和柠檬酸的释放量在 1 000 mg kg⁻¹ 土以上, 它们的释放量分别占土壤全铜量的 80.9% 和 84.5% (表 2), 释放量顺序为柠檬酸 > 草酸 > 酒石酸 > 苹果酸 >> 水; 锌的释放量顺序为柠檬酸 ≈ 苹果酸 > 草酸 > 酒石酸 >> 水; 铅的释放量顺序为柠檬酸 > 苹果酸 > 酒石酸 > 草酸 >> 水。四种有机酸对铜、锌、铅的释放量与对照(蒸馏水)的

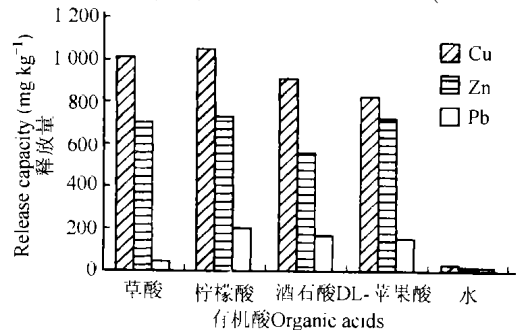


图 1 有机酸和水对铜铅锌的释放量

Fig. 1 Release capacity of Cu, Pb, Zn by organic acids and water

释放量的差异均达到极显著水平(各有有机酸之间的差异性检验见表 5)。

由表 2 可知,草酸对铜的释放率(释放量占土壤全量的百分含量)最高,达 80.9%,锌次之,为 46.1%,铅最低,只有 4.0%;柠檬酸对铜、锌、铅的释放率顺序与草酸的相同;酒石酸的释放率顺序及铜、锌、铅三者之间的差距与柠檬酸的相似;苹果酸对铜、锌、铅的释放率顺序与柠檬酸的一致。蒸馏水对铜、锌、铅的释放率都很低,最高的铜为 2.4%,铅、锌分别为 1.7% 和 1.1%。

在四种有机酸之间,柠檬酸的释放效果始终是

表 2 有机酸对复合污染土壤中铜、锌、铅的释放率

Table 2 Release rate of Cu, Pb, Zn in the mixed polluted soil by organic acids

有机酸 Organic acid	释放率 Release rate (%)		
	Cu	Zn	Pb
草酸 Oxalic acid	80.9±5.1	46.1±1.3	4.0±0.6
柠檬酸 Citric acid	84.5±3.4	47.8±2.6	19.0±2.8
酒石酸 Tartaric acid	73.0±4.8	36.9±1.8	16.0±3.0
DL-苹果酸 Malic acid	66.8±1.1	47.4±3.6	14.9±2.0
水(对照) Water	2.4±0.0	1.05±0.0	1.7±0.0

2.2 有机盐的释放能力

图 2 表示有机盐(含人工螯合剂 EDTA)对铜、锌、铅的释放效应。由图 2 可以看出:不同有机盐对铜的释放效果明显高于锌和铅,且四种有机盐对铜、锌的释放顺序为 EDTA>>柠檬酸钠>>草酸钠>酒石酸钾钠,对铅的释放顺序则为 EDTA>>柠檬酸钠>酒石酸钾钠>草酸钠。除草酸钠、酒石酸钾钠

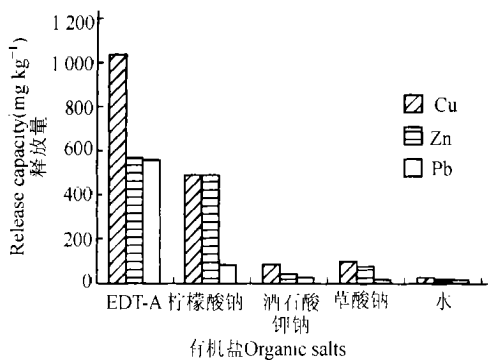


图 2 有机盐和水对铜锌铅的释放量

Fig. 2 Release capacity of Cu, Pb, Zn by organic salts and water

对铅的释放量与对照(用水释放)没有差异外,其它与对照之间均达极显著差异水平,各有有机盐释放量之间的差异性见表 5。由表 5 中差异性分析可知草酸钠、酒石酸钾钠两者对金属的释放量无显著差异。

最好的。这主要与柠檬酸为三元酸,其它均为二元酸有关。柠檬酸不但可减弱金属离子的专性吸附,亦可减弱金属离子的电性吸附^[13]。有机酸释放的金属离子能否成为植物有效态还与植物种类或离子活度有关。有研究认为^[14, 15],有机酸能释放土壤中重金属离子,但降低其活度,因而会降低植物对重金属离子的吸收。不过,也有研究结果表明^[7, 16, 17],有机酸能促进植物对重金属离子的吸收。笔者认为,用需要修复的污染原土先研究重金属的释放,可为活化诱导植物修复技术的选择与应用提供依据。

表 3 的结果表明,EDTA 对铜的释放率最高,达 82.8%,铅的释放率次之,为 53.5%,锌的释放率最少,为 37.3%;柠檬酸钠的释放率顺序为铜>>锌≈铅;酒石酸钾钠为铜>>铅≈锌;草酸钠为铜>锌>铅。在四种有机盐中,EDTA 的效果明显好于其它三种,这主要是 EDTA 与重金属离子形成稳定的五元环之故。虽然 EDTA 对锌和铅的释放量相差不大(锌为 567.7 mg kg⁻¹,铅为 554.9 mg kg⁻¹),但从释放率来看,铅的释放效果(53.5%)要比锌的(37.3%)好得多,所以就某种元素的释放效果来说,用释放率作衡量指标比释放量更合适,但如果比较各金属的潜在生态毒性,则释放量更合适。

Wasay^[8]报道,EDTA、DTPA 在淋溶大量重金属的同时,也将营养元素淋出,而且 EDTA 和 DTPA 会被吸附在土壤颗粒上;柠檬酸盐和酒石酸盐可淋溶大量重金属和较少的常量营养元素,并可改善土壤结构。所以,他认为对于污染土壤修复来说,使用柠檬酸盐和酒石酸盐比人工螯合剂 EDTA 和 DTPA 较合适。不过,笔者的观点与 Blaylock 的观点^[17]相近,就植物络合诱导修复来说,如果控制用量得当,EDTA 和 DTPA 对营养元素的释放可以成为对植物生长有利的因素。

表3 有机盐对复合污染土壤中铜、锌、铅的释放率
Table 3 Release rates of Cu, Pb, Zn in the mixed polluted soil by organic salts

有机酸 Organic salt	释放率 Release rate (%)		
	Cu	Zn	Pb
EDTA	82.8±1.9	37.2±3.2	53.5±7.9
柠檬酸钠 Citrate	39.2±2.4	7.9±1.6	7.1±2.0
酒石酸钾钠 Tartarate	6.8±0.9	2.5±1.0	2.5±1.2
草酸钠 Oxalate	7.4±0.6	4.4±0.3	1.9±0.3

比较表 2 和表 3 可以看出, 有机酸对金属的释放率比相应盐的释放率高得多, 即草酸 > 草酸钠, 柠檬酸 > 柠檬酸钠, 酒石酸 > 酒石酸钾钠, 这说明有机酸对重金属离子的释放能力要比有机盐强得多。而有机酸与相应的有机盐之间的差异仅仅是钾或钠等离子取代了 -COOH 基上的 H⁺, 所以可以说 H⁺ 在

释放金属离子时起着重要作用。事实上, 本实验中所用有机酸及其盐的 pH 为: 柠檬酸 2.2, 草酸 1.8, 酒石酸 2.3, DL-苹果酸 2.4; 柠檬酸钠 8.1, 草酸钠 6.5, 酒石酸钾钠 6.9。对有机酸而言, 真正起释放作用的是 H⁺, -COO⁻ 的作用可能在于络合溶液中的金属离子, 使其不易回到土壤固相中。

表 4 土壤中铜、锌、铅形态及其分配

Table 4 Fractions and distribution of heavy metals in soil (mg kg⁻¹)

元素 Elements	全量 Total	交换态 HOAc soluble	还原态 Reducible	交换态+ 还原态 ¹⁾	氧化态 Oxidisable	交换态+ 还原态 + 氧化态 ²⁾	残留量 ³⁾ Residual
Cu	1247.7±21.4	389.5±3.9	228.9±2.1	618.4±1.1	327.2±3.7	945.6±11.2	302.1±23.4
Zn	1524.1±77.8	367.6±23.5	372.7±27.6	740.4±43.2	312.2±23.1	1052.6±5.7	471.4±37.9
Pb	1036.6±93.2	71.4±10.6	154.6±12.0	226.0±7.7	133.9±12.3	359.9±44.0	676.7±70.8

1) H. + R., HOAc soluble and Reducible; 2) H. + R. + O., HOAc soluble+ Reducible+ Oxidisable; 3) Residual= Total- (HOAc soluble + Reducible + Oxidisable)

表 5 各释放剂对铜、锌、铅的释放量

Table 5 Release capacity of heavy metals in the polluted soil by different release agents (mg kg⁻¹)

释放剂 Reagent	Cu	Zn	Pb
1 mol L ⁻¹ HNO ₃	973.4±69.2 aA	958.8±44.6 aA	445.8±36.1 aA
0.1 mol L ⁻¹ HNO ₃	952.4±50.0 aA	930.1±26.1 aA	407.3±19.0 bA
0.01 mol L ⁻¹ HNO ₃	773.3±12.4 dA	624.3±24.9 cC	140.4±17.0 cC
草酸 Oxalic acid	1009.0±13.4 aA	702.6±12.6 bB	41.6±6.6 eE
柠檬酸 Citric acid	1054.0±43.8 aA	728.8±15.0 bB	196.6±6.4 cB
酒石酸 Tartaric acid	910.9±14.4 bB	563.2±18.2 dC	165.5±7.9 cC
苹果酸 Malic acid	833.0±29.6 cBC	722.7±16.0 bB	154.2±10.4 cC
EDTA	1033.1±19.0 aA	567.7±47.4 cC	554.9±71.3 aA
柠檬酸钠 Citrate	488.7±27.5 dD	121.1±16.4 eD	73.6±5.5 dD
酒石酸钾钠 Tartarate	85.0±5.7 fF	38.4±4.5 gE	26.4±9.8 eFF
草酸钠 Oxalate	92.3±4.6 eE	66.7±12.4 fDE	19.2±2.7 fF

注: 同一列内平均值后面不同大写字母表示差异显著水平达 0.01; 同一列内不同小写字母表示差异显著水平达 0.05。With each column, means followed by the same small or capital letter are not significantly different at 0.05 or 0.01 level, respectively

2.3 释放量与土壤中各金属形态含量的关系

从表 4 和表 5 可以看出, 1.0 mol L⁻¹ HNO₃、0.1 mol L⁻¹ HNO₃、草酸、柠檬酸、EDTA 对铜的释放

量均大于铜的交换态、还原态和氧化态三种形态之和, 说明富阳污染土壤中铜在强酸和 12 mmol L⁻¹ 有机络合剂的不断作用下, 不但交换态、还原态和氧化

态铜全部释放, 而且部分残留态也可被释放, 这与 Barona^[3]的结果一致。0.01 mol L⁻¹ HNO₃、酒石酸和 DL-苹果酸对铜的释放量小于交换态、还原态和氧化态之和, 但大于交换态与还原态铜之和, 表明它们只能释放交换态、还原态和部分氧化态铜, 柠檬酸钠能释放全部的交换态铜和少部分的还原态铜, 而酒石酸钾钠和草酸钠只能释放部分的交换态铜。所有释放剂对锌的释放与铜不同, 即使最强的释放剂也不能将所有的交换态、还原态和氧化态锌全部释放, 只有强酸(1 mol L⁻¹ HNO₃、0.1 mol L⁻¹ HNO₃) 才能将全部的交换态、还原态和大部分的氧化态锌释放, 强有机络合剂草酸、柠檬酸、苹果酸、EDTA、酒石酸和 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ 的水溶液均只能释放交换态和部分还原态锌, 有机盐只能释放部分交换态锌。在铅的释放中, 强酸(1 mol L⁻¹ HNO₃、0.1 mol L⁻¹ HNO₃) 和人工螯合剂 EDTA 的释放能力最强, 可释放全部的交换态、还原态以及氧化态铅和部分残留态铅, 酒石酸、柠檬酸、苹果酸和 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ 水溶液的释放能力次之, 可释放全部的交换态铅和部分还原态铅, 草酸对铅的释放与其对铜锌的释放表现很不同, 它释放的铅量甚至在有机盐柠檬酸钠之后, 只能释放部分交换态铅, 这可能与铅离子水合半径较大有关。

2.4 各释放剂释放特性的比较

从图 3 和图 4 可以看出, 柠檬酸对铜的释放特性与 1 mol L⁻¹ HNO₃ 和 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ 的释放特性相类似, 第一次释放百分数(某次释放量占释放总量的百分含量)60% 以上, 属于快速型释放剂。草酸对铅的释放特性与 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ 的释放特性相类似, 第一、第二次释放量很少, 所占比例(第二次释放率为前两次释放百分数之和, 依此类推)很低, 直到第三次以后速度才逐渐增快, 表现出缓效型释放剂的特性。其它释放剂对铜锌铅的释放特性介于两者之间, 释放曲线没有明显的陡坡, 属于中间型。但金属离子不同, 曲线变化仍有不同, 铜的释放曲线在第三次处有一拐点, 拐点前陡后缓, 说明有机酸对铜的释放普遍较快, 这与铜离子容易被络合有关。铅的曲线拐点在第五次处, 说明铅与有机酸的络合活性较铜低。锌的释放特征曲线为平滑上升, 没有拐点。综观两图所有曲线, 可以发现, 在试验时间内, 除 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ 对铅的释放尚未稳定外, 其它均已稳定。所以, 对于污染土壤的植物修复来说, 络合诱导剂至少在收获前一周施入是可行的。不过应注意不能使释放量过大以致于植物吸收不完

全而导致二次污染。络合诱导剂应用的时间周期还需进一步研究, 以取得最佳的植物-络合剂-重金属动态平衡和最适的田间应用方法, 以防止污染地表水或地下水。

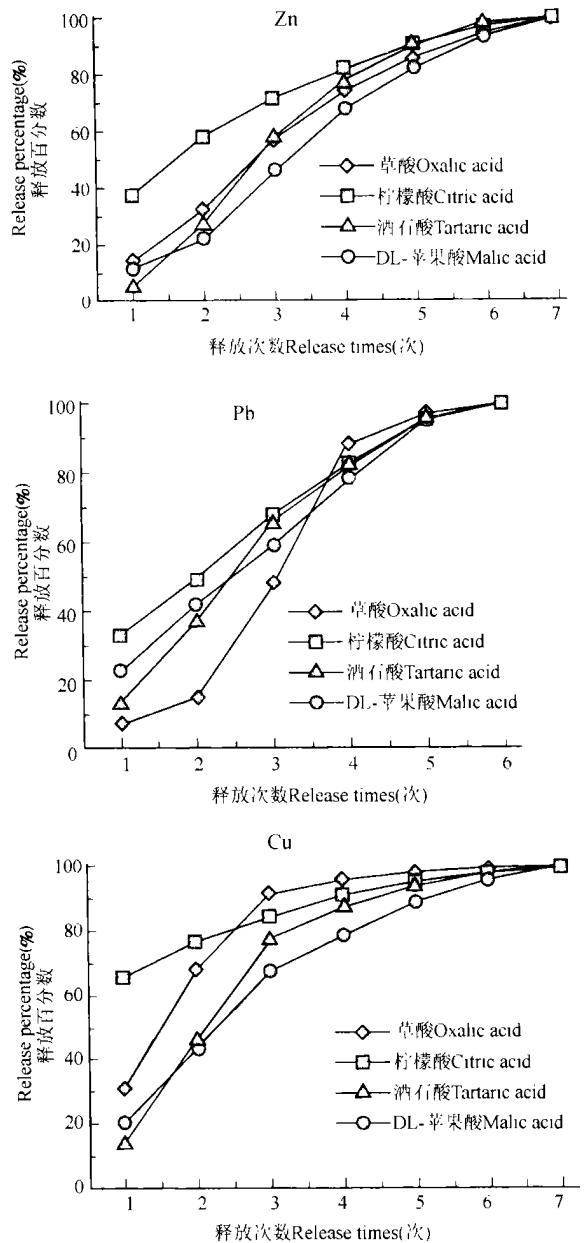


图 3 有机酸对重金属离子的释放特征曲线

Fig. 3 Characteristic curves of heavy metals released by organic acids

由图 5 可知, EDTA 对铜铅的释放特征曲线与柠檬酸对铜的释放相似, 第一次释放量占释放总量的 50% 以上, 而且对铅的释放较之铜还快些(铅在 60% 以上), 柠檬酸钠对铜和酒石酸钾钠对铅的释放特征曲线与草酸、酒石酸和苹果酸对铜的释放相类似, 属于前快后慢式, 但拐点在第 2 次处; 酒石酸钾

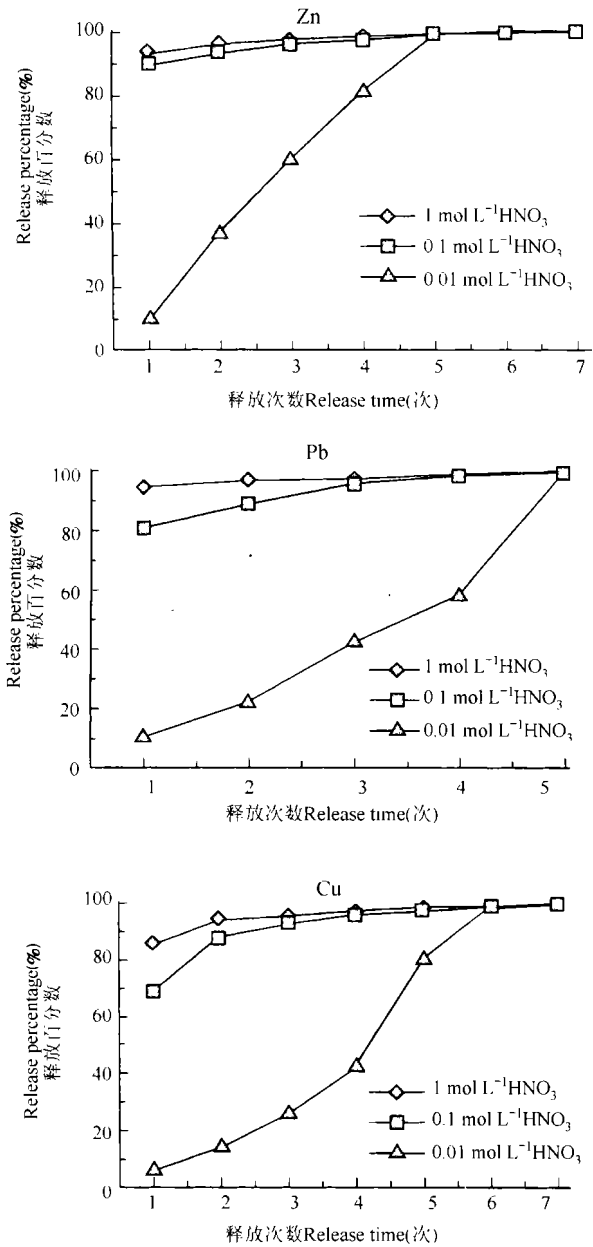


图4 酸溶液对金属离子的释放特征曲线

Fig.4 Characteristic curves of heavy metals released by nitric acid solutions

钠对铜、柠檬酸钠和酒石酸钾钠对锌以及柠檬酸钠和草酸钠对铅的表现均与有机酸对锌和铅(草酸除外)的释放相类似,属于中间型;草酸钠对铜锌的释放特征与0.01 mol L⁻¹ HNO₃溶液对铅的释放相似,在试验释放次数内仍未达到平衡。综观铜、锌、铅的

变化曲线,可发现锌的曲线起点都比铜或铅的低,这说明锌的释放较铜、铅都慢。

通过以上释放量、释放率和释放特性的比较与讨论可知,虽然1 mol L⁻¹和0.1 mol L⁻¹ HNO₃溶液对铜、锌、铅的释放速度最快,效果也最好,但酸性太强,易造成土壤结构的破坏,作为恢复农田生态系统的植物修复诱导技术不合适。EDTA、柠檬酸对铜、锌、铅也都有较快的释放速度和较高的释放量,而且不会破坏土壤结构,所以可作为于采样地铜冶炼厂重金属复合污染农田植物修复的实用诱导剂。

3 结论

1) 有机酸对复合污染土壤中铜的释放顺序为柠檬酸>草酸>酒石酸>苹果酸,对锌的释放顺序为柠檬酸>苹果酸>草酸>酒石酸,对铅的释放顺序为柠檬酸>酒石酸>苹果酸>草酸。

2) 有机盐及人工螯合剂EDTA对复合污染土壤中铜、锌、铅的释放顺序均为EDTA>柠檬酸钠>草酸钠>酒石酸钾钠。

3) 1 mol L⁻¹和0.1 mol L⁻¹ HNO₃溶液对复合污染土壤中铜、锌、铅释放能力相近,两者均显著强于0.01 mol L⁻¹ HNO₃。

4) 铜在强释放剂1.0 mol L⁻¹ HNO₃、0.1 mol L⁻¹ HNO₃、草酸、柠檬酸、EDTA作用下,除交换态、还原态和氧化态铜可全部释放外,部分残留态也可被释放,且释放速度较快;锌即使在强酸(1.0 mol L⁻¹ HNO₃)作用下,氧化态也不能全部被释放,且释放速度较慢;铅在1.0 mol L⁻¹和0.1 mol L⁻¹ HNO₃及EDTA作用下,交换态、还原态、氧化态及部分残留态可被释放,释放速度慢于铜但快于锌,其释放率在三者中最低。

5) 在供试释放剂中,EDTA和柠檬酸在复合污染土壤重金属的活化诱导中有较好的应用前景。

致谢 本文承蒙黄昌勇教授指正;感谢郑贤助同学参与了分析工作。

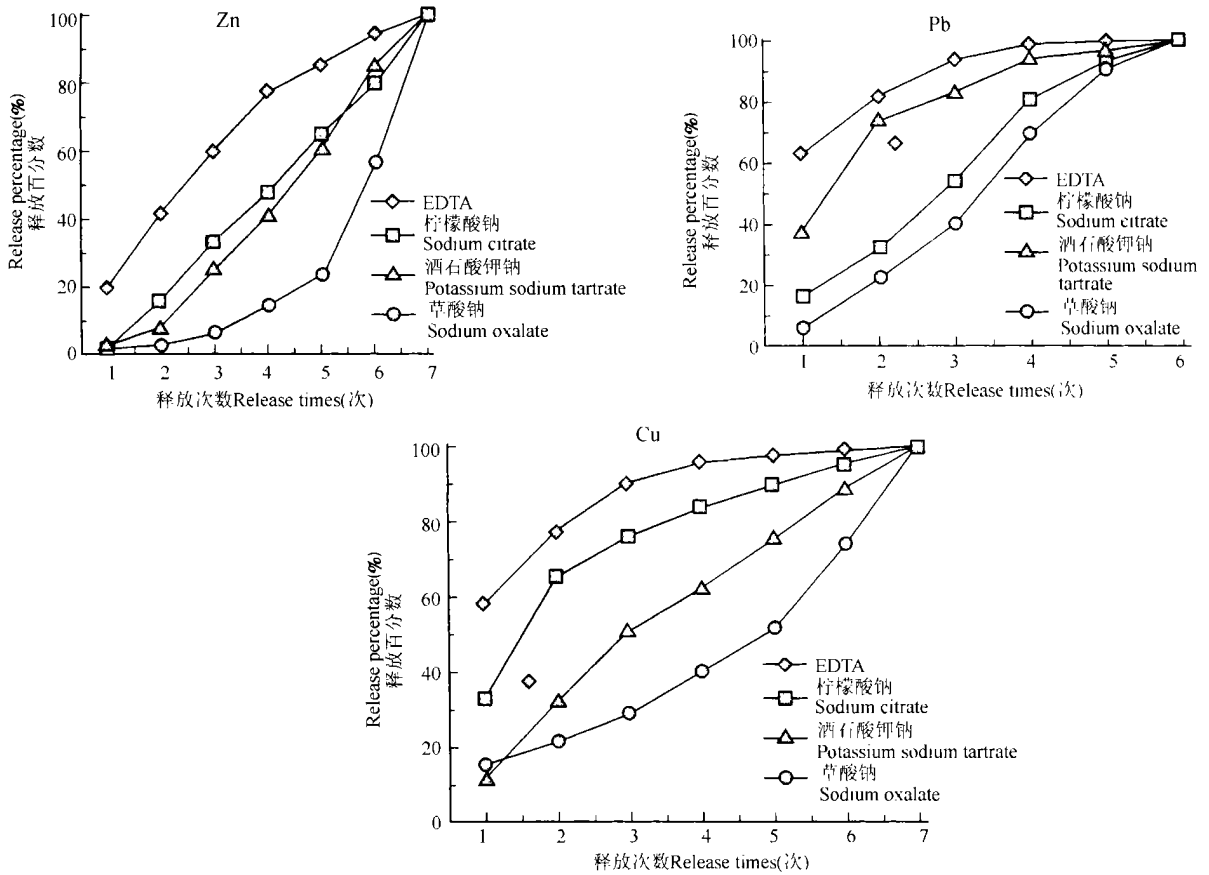


图 5 有机盐释放特征曲线

Fig. 5 Characteristic curves of heavy metals released by organic salts

参考文献

[1] Ying G, Sebasten S, William H. Equilibrium speciation of Cd, Cu and Pb in soil solutions. In: Evans L, *et al.* eds. Proc. 6th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Guelph, Canada, 2001. 459

[2] 孙卫玲, 赵蓉, 张岚, 等. pH 对铜在黄土中吸持及其形态的影响. 环境科学, 2001, 22(3): 78~ 83. Sun W L, Zhao R, Zhang L, *et al.* Effect of pH on Copper sorption by the loess and its species (In Chinese). Environmental Science, 2001, 22(3): 78~ 83

[3] Barona A, Aranguiz I, Elias A. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: Implications for the effectiveness of further clear up procedures. Environmental Pollution, 2001, 113: 79~ 85

[4] 周东美, 郑荣春, 陈怀满. 铜与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究. 土壤学报, 2002, 39(1): 29~ 36. Zhou D M, Zheng C R, Chen H M. Interaction of cadmium and citric acid, EDTA in several kinds of soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(1): 29~ 36

[5] Pyeong koo LEE, Jear claude TOU RAY. Characteristics of a polluted artificial soil located along a motorway and effects of acidification

on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd). Water Research, 1998, 32(11): 3 425~ 3 435

[6] Gardar Sánchez A, Alastuey A, Querol X. Heavy metal adsorption by different minerals: Application to the remediation of pollution soils. The Science of the Total Environment. 1999, 242: 179~ 188

[7] 吴龙华, 骆永明, 黄焕忠. 铜污染土壤修复的有机调控研究 I. 可溶性有机物和 EDTA 对污染红壤铜的释放作用. 土壤, 2000, 2: 62~ 66. Wu L H, Luo Y M, Huang H Z. Organic control remediation of copper contaminated soil I. Release of copper in a copper treated red soil as influenced by dissolved organic matter and EDTA (In Chinese). Soils, 2000, 2: 62~ 66

[8] Wasay S A, Barrington S, Tokunaga S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in columns. Water, Air and Soil Pollution. 2001, 127(1~ 4): 301~ 314

[9] 杨仁斌, 曾清如, 周细红, 等. 植物根系分泌物对铅锌尾矿污染土壤中重金属的释放效应. 农业环境保护, 2000, 19(3): 152~ 155. Yang R B, Zeng Q R, Zhou X H, *et al.* The activated impact of root exudates on heavy metals in soils contaminated by Tailing of lead zinc ore (In Chinese). Agr environmental Protection, 2000, 19(3): 152~ 155

- [10] Sun B, Zhao F J, Lombi E, *et al.* Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, 2001, 113: 111~ 120
- [11] Luo Y M, Peter Christie. Choice of extraction technique for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidisable metal fraction in sequential extraction schemes. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1998, 72(1): 59~ 75
- [12] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. Lu R K. ed. *Analysis Methods of Soil Agricultural Chemistry* (In Chinese). Beijing: Chinese Agriculture and Technology Press, 1999
- [13] 杨亚提, 张一平. 土壤胶体表面吸附态铜的释放动力学特征. *土壤与环境*, 2001, 10(3): 181~ 184. Yang Y T, Zhang Y P. Kinetics of copper release from constant charge soil colloids (In Chinese). *Soil and Environmental Sciences*, 2001, 10(3): 181~ 184
- [14] 沈振国, 刘友良, 陈怀满. 螯合剂对重金属超量积累植物 *Thlaspi caerulescens* 的锌、铜、锰和铁吸收的影响. *植物生理学报*, 1998, 24(4): 340~ 346. Shen Z G, Liu Y L, Chen H M. Effects of chelators EDTA and DTPA on the uptake of Zinc, Copper, Manganese and Iron by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* (In Chinese). *Acta Phytophysiological Sinica*, 1998, 24(4): 340~ 346
- [15] Römken Paul, Bouwman Lucas, Jan Japenga, *et al.* Potentials and drawbacks of chelate enhanced phytoremediation of soils. *Environmental Pollution*, 2002, 116: 109~ 121
- [16] Lindsay W L, Norvell W A. Development of a DTPA soil test for Zinc, Iron, Manganese and Copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1978, 42: 421~ 428
- [17] Blaylock M J, Salt D E, Slavik D. Enhanced accumulation of Pb in Indian Mustard by soil applied chelating agents. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 860~ 865

INFLUENCES OF ORGANIC COMPOUNDS AND NITRIC ACID SOLUTIONS ON RELEASE OF COPPER, ZINC AND LEAD FROM A MIXED METAL-POLLUTED AGRICULTURAL SOIL

Ni Caiying^{1,3} Tian Guangming¹ Luo Yongming² Chen Yingxu¹

(1 Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

(2 Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(3 Institute of Geography and Environment, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027, China)

Abstract A promising method for removing heavy metals from contaminated soil is phytoremediation. Heavy metal cations are strongly adsorbed onto the negatively charged soil particles, which limits the development of phytoremediation. To enhance metal solubility and bioavailability, some natural or synthetic chelators (e. g. organic acids and EDTA) and inorganic acids have been used.

In this study organic chelators such as Citric acid, Oxalic acid, Tartaric acid, Malic acid and their salts, EDTA and Nitric acid solutions for soil metal activation were used. The results showed that the trends of Cu, Zn and Pb released by the organic acids were: Citric acid > Oxalic acid > Tartaric acid > Malic acid for Cu, Citric acid > Malic acid > Oxalic acid > Tartaric acid for Zn and Citric acid > Tartaric acid > Malic acid > Oxalic acid for Pb. The organic sodium salts including Citrate, Tartarate and Oxalate had lower release capacity, but synthetic chelator EDTA had higher release capacity, and the releasing trends of Cu and Zn by the organic salts were EDTA > Citrate > Oxalate > Tartarate, but for Pb, the order was EDTA > Citrate > Tartarate > Oxalate. 1.0 mol L⁻¹ and 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ had the highest release capacity, which had significant difference from that of 0.01 mol L⁻¹ HNO₃. Considering their application to enhancement phytoremediation, EDTA and Citric acid with higher release capacity would have more promising potential in term of protection of soil quality.

Key words Chemical extractability; Heavy metal; Mixed soil pollution; Nitric acid solution; Organic compound