

文章编号: 1008-0562(2009)05-0831-04

# 有机酸无机离子对土壤镉铅解吸特性的影响

陈 苏<sup>1,2,4</sup>, 孙丽娜<sup>1,2,4</sup>, 晁 雷<sup>3,4</sup>, 牛之欣<sup>1</sup>, 张鸿龄<sup>1</sup>, 孙铁珩<sup>1,4</sup>

(1. 沈阳大学 污染环境的生态修复与资源化技术实验室, 辽宁 沈阳 110044; 2. 污染环境修复与生态健康教育部重点实验室, 浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310029; 3. 辽宁省环境科学研究院, 沈阳 110031; 4. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁沈阳 110016)

**摘 要:** 为深入了解草甸棕壤中镉、铅的解吸行为, 采用一次平衡法探讨有机酸、无机离子对镉、铅解吸特性的影响。结果表明, 柠檬酸、草酸、组氨酸摩尔浓度较低时, 有机配位体抑制镉的释放, 而有机酸摩尔浓度较高时 ( $> 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 将明显促进镉的释放。柠檬酸、草酸、组氨酸对 Pb 的解吸率随有机酸摩尔浓度提高 ( $0\text{-}20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 而增大, 对 Cd、Pb 浸提能力的大小关系为: 柠檬酸  $>$  草酸  $>$  组氨酸。随解吸液中无机离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ ) 摩尔浓度的增大, 镉、铅的解吸率亦随之提高。无机离子对解吸土壤中 Cd 的影响力顺序是:  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^-$ ; 对解吸土壤中 Pb 的影响力顺序是:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 。

**关键词:** 镉; 铅; 有机酸; 无机离子; 解吸

中图分类号: S 153

文献标识码: A

## Effect of organic acid and inorganic ion on desorption character of cadmium and lead

CHEN Su<sup>1,2,4</sup>, SUN Lina<sup>1,2,4</sup>, CHAO Lei<sup>3,4</sup>, NIU Zhixin<sup>1</sup>, ZHANG Hongling<sup>1</sup>, SUN Tieheng<sup>1,4</sup>

(1. Key Laboratory on Eco-remediation of Contaminated Environment and Resources Reuse of Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Key Laboratory on Polluted Environment Remediation and Ecological Health of Ministry of Education, College of Natural Resources and Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 3. Liaoning Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110031, China; 4. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** In order to understand the desorption behavior of Cd and Pb in meadow brown soil, a batch experiment was conducted to investigate the effect of organic acid and inorganic ion on the desorption characteristics of Cd and Pb. Results showed that when the concentration of organic acids (citric acid, oxalic acid and histidine) in desorption solution was relatively low, the presence of organic ligands inhibited Cd desorption. When organic acids' concentration was higher (greater than  $2 \text{ mmol/L}$ ), the presence of organic acids obviously accelerated Cd desorption. Pb desorption rate in three organic acids solutions (citric acid, oxalic acid and histidine) increased with the concentration increase of organic acids ( $0\text{-}20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). The desorption capacities for Cd and Pb were ranked as follows: citric acid  $>$  oxalic acid  $>$  histidine. With the concentration increase of inorganic ions ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ ), the desorption rate of Cd and Pb also increased. The influences of inorganic ions on Cd were ranked as follows:  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^-$ . The influences of inorganic ions on Pb were ranked as follows:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ .

**Key words:** cadmium; lead; organic acid; inorganic ion; desorption

## 0 引 言

镉、铅在土壤中吸附-解吸行为受诸多因素影响, 十分复杂<sup>[1]</sup>, 如土壤水分、pH值、有机酸等都

会影响到重金属的有效性<sup>[2]</sup>, 而土壤中镉、铅的解吸是其被土壤吸附的反过程, 制约镉、铅在环境中的迁移和归趋, 最终影响农产品的质量及人类的生存环境<sup>[3]</sup>。因此, 有关镉、铅离子解吸的研究, 将

收稿日期: 2009-07-22

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(2007AA06A405); 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2008ZX07208-003); 辽宁省优秀人才支持计划基金资助项目(20092244); 污染环境修复与生态健康教育部重点实验室开放基金(EREH0713); 中国科学院陆地生态过程重点实验室开放基金资助项目资助

作者简介: 陈 苏(1979-), 女, 辽宁 沈阳人, 副教授, 理学博士, 主要从事污染生态学研究, E-mail: mailchensu@yahoo.com.cn。通讯作者 mailsydx@yahoo.com.cn。本文编校: 焦 丽

有利于了解镉、铅的吸附-解吸机理及其控制措施,为镉、铅污染防治提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

草甸棕壤,采自中科院沈阳生态站,土壤pH6.50,有机质1.55%,Cd0.12 mg/kg, Pb18.35mg/kg。由上述土壤自制2种污染土壤, CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O(分析纯)、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(分析纯)投加量: Cd+Pb=5+500, 25+1000 mg·kg<sup>-1</sup>, 记作L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>, 混匀后于室温下陈化6个月后待用。

### 1.2 有机酸解吸实验

2种有机酸(柠檬酸,草酸)、1种氨基酸(组氨酸),采用1次平衡法进行解吸实验。称取1.000 g L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>土样于100 mL离心管中,加入25 mL含0.01 mol·L<sup>-1</sup>Ca<sup>2+</sup>(支持电解质Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)的有机酸溶液,有机酸摩尔浓度分别为0, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 6, 10, 20 mmol·L<sup>-1</sup>, pH值以1 mol·L<sup>-1</sup>HCl或NaOH调节为5.5。恒温(25℃)振荡2h, 4000 r·min<sup>-1</sup>离心20 min,原子吸收分光光度法测定上清液中Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>摩尔浓度。

### 1.3 无机离子解吸实验

选用3种无机离子,分别是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Cl<sup>-</sup>(NaCl), F<sup>-</sup>(NaF),采用不同摩尔浓度0.1, 0.5, 2, 5, 10, 50, 100, 500, 1000, 2000 mmol·L<sup>-1</sup>, pH值以1 mol·L<sup>-1</sup>HCl或NaOH调节为5.5。称取

1.000 g L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>土样于100 mL离心管中,加入以上解吸液25 mL,解吸实验方法同上。

### 1.4 分析方法与数据处理

土壤基本理化性质按土壤农化常规分析法测定<sup>[4]</sup>。Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>摩尔浓度采用原子吸收分光光度法测定<sup>[5]</sup>。采用Microsoft Excel, SPSS进行有关数据的处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机酸对镉、铅解吸特性的影响

有机酸对土壤L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>中Cd的解吸量如图1所示。尽管污染土壤L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>中Cd和Pb的含量、污染程度存在一定差别,但从图1可知,3种有机酸对这2个污染土中Cd的解吸行为有相似规律性,当有机酸摩尔浓度在0~0.5 mmol·L<sup>-1</sup>时,有机酸对镉解吸量之间的差别并不大,然而随有机酸摩尔浓度进一步增大,柠檬酸、草酸存在下,镉解吸量要明显高于组氨酸的处理,这表明镉的解吸行为与有机酸种类、摩尔浓度紧密相关,在相同摩尔浓度下有机酸对土壤L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>镉的解吸量及解吸能力的大小顺序是:柠檬酸>草酸>组氨酸。当有机酸摩尔浓度较低时,镉的解吸量呈现随有机酸摩尔浓度增大而降低的趋势(未达到显著水平),而伴随有机酸摩尔浓度进一步增长镉的解吸量迅速提高(见图1)。

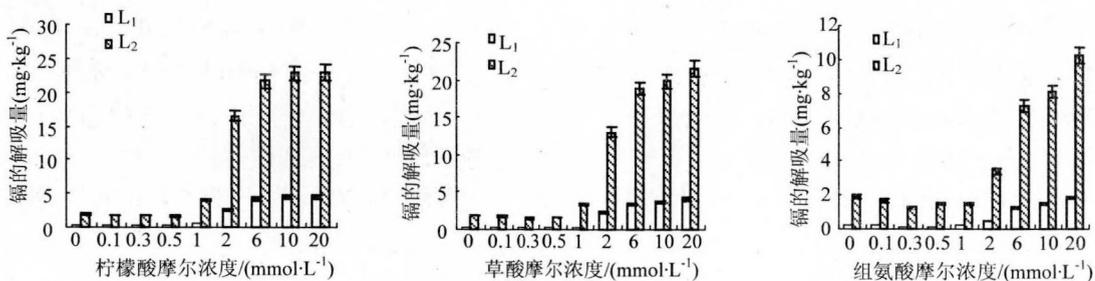


图1 不同摩尔浓度有机酸对镉的解吸量

Fig.1 desorption quantity of Cd under different organic acid concentrations

例如当柠檬酸摩尔浓度由0至0.5 mmol·L<sup>-1</sup>,而后增至20 mmol·L<sup>-1</sup>时,土壤L<sub>1</sub>中镉的解吸量由0.21降至0.20 mg·kg<sup>-1</sup>,然后迅速增至4.52 mg·kg<sup>-1</sup>,土壤L<sub>2</sub>中镉的解吸量变化趋势与此相同。这表明本

研究中当有机酸摩尔浓度较低时(柠檬酸≤0.5 mmol·L<sup>-1</sup>;草酸、组氨酸≤0.3 mmol·L<sup>-1</sup>),很可能对土壤中镉的解吸释放起抑制作用(不显著( $p>0.05$ )),而有机酸在较高摩尔浓度时(柠檬酸、草酸、组氨酸>2 mmol·L<sup>-1</sup>)将明显促进镉释放,这

一现象在 Liao 和 Xie<sup>[6]</sup>, Gao 等<sup>[1]</sup>研究中亦有描述。镉的释放同时受到解吸液中电解质和有机配位体影响。加入到土壤中的有机酸一部分为土壤固相表面吸持(S), 一部分进入液相(L), 有机酸摩尔浓度较低时, S/L 比高, 少量加入到土壤的有机配位体主要为土壤不同固相组分所吸附, 而解吸液中 Cd<sup>2+</sup> 可与吸附在土壤上的有机配位体结合<sup>[7]</sup>, 这将减少镉释放, 镉释放主要通过电解质离子与土壤中 Cd 的交换作用来实现, 因此有机酸摩尔浓度较低时, 柠檬酸、草酸和组氨酸对镉的解吸量相差不多。但随有机酸摩尔浓度提高达到一定水平, S/L 比减小, 导致溶液中有机配位体对土壤上吸附 Cd<sup>2+</sup> 的竞争配合解吸作用增强, 进而促进 Cd 释放。

柠檬酸、草酸、组氨酸对土壤 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> 中 Pb 的解吸情况如图 2 所示, 有机酸对 Pb 的解吸率随有机

酸摩尔浓度提高而增大。以 L<sub>1</sub> 为例, 当有机酸摩尔浓度分别为 2, 6 和 20 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 柠檬酸处理下, 铅的解吸率分别为 2.97%, 23.27% 和 41.82%。产生上述现象的原因主要是随加入土壤中有有机酸摩尔浓度升高, 残留于溶液中的有机酸数量增多, 增强溶液中有机配体对土壤表面 Pb<sup>2+</sup> 的竞争作用<sup>[8]</sup>, 使 Pb<sup>2+</sup> 解吸率增加。当有机酸摩尔浓度 ≤ 1 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 有机酸对 Pb 的解吸率随有机酸摩尔浓度增大而提高的变化趋势较为平缓; 但是有机酸摩尔浓度 > 1 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 有机酸对 Pb 的解吸率随有机酸摩尔浓度增大而提高的变化幅度增大; 由于 Pb 本身活性很小, 从而导致有机酸对 Pb 的浸提率也较小, 柠檬酸对 Pb 的解吸率最高, 其次是草酸, 而组氨酸对 Pb 的浸提能力最弱, 最高仅达到 2.37%。

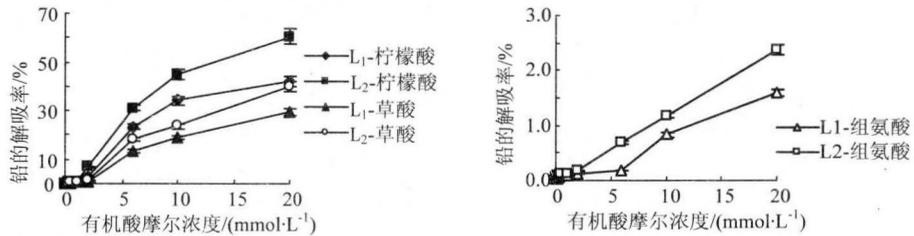


图 2 有机酸摩尔浓度对 Pb 的解吸率的影响

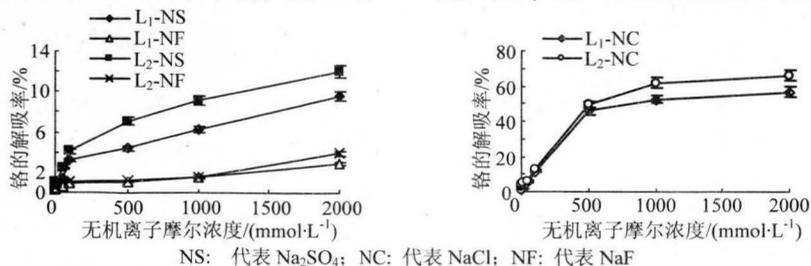
Fig.2 effect of organic acid concentrations on the desorption rate of Pb

## 2.2 无机离子对镉、铅解吸特性的影响

从图 3 可知, 镉的解吸率与无机离子摩尔浓度密切相关: 当 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 摩尔浓度从 0.1 增加到 10 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 镉的解吸率变化较小且不明显, 而当 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 从 10 mmol·L<sup>-1</sup> 继续增加时, 对镉的解吸率明显增加; 对 Cl<sup>-</sup> 来说, 当 Cl<sup>-</sup> 摩尔浓度在 0.1-50 mmol·L<sup>-1</sup> 范围内, Cl<sup>-</sup> 含量较低, 对镉的络合作用不明显, 但 Cl<sup>-</sup> 摩尔浓度在 50-500 mmol·L<sup>-1</sup> 范围内对镉的解吸率存在一个迅速提高的过程, 而当 Cl<sup>-</sup> 摩尔浓度从 500 mmol·L<sup>-1</sup> 继续增加时, 镉的解吸率增长幅度变小, 对镉的解吸作用也趋于平缓; 就 F<sup>-</sup> 而

言, 其对镉的解吸率随 F<sup>-</sup> 摩尔浓度增高而缓慢提高。

摩尔浓度相同的条件下, NaCl 对镉的解吸率最高, 其次是 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 而 NaF 对镉的解吸率最低, 如当无机阴离子摩尔浓度为 500 mmol·L<sup>-1</sup> 时, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 对土壤 L<sub>1</sub> 中镉的解吸率依次为 4.04%、45.85%、1.11%。无机离子对土壤中镉的解吸影响力顺序是: Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > F<sup>-</sup>。这主要是由于 Cl<sup>-</sup> 有很强的配位能力, 依据溶液中 Cl<sup>-</sup> 的不同摩尔浓度可与 Cd<sup>2+</sup> 形成 CdCl<sup>+</sup>, CdCl<sub>2</sub><sup>0</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等一系列配合物。虽然 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可与 Cd 形成络合物, 但 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 Cd 的络合物并不像 Cl<sup>-</sup> 与 Cd 的络合物那样稳定, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对 Cd 的解吸能力明显低于 Cl<sup>-</sup>。



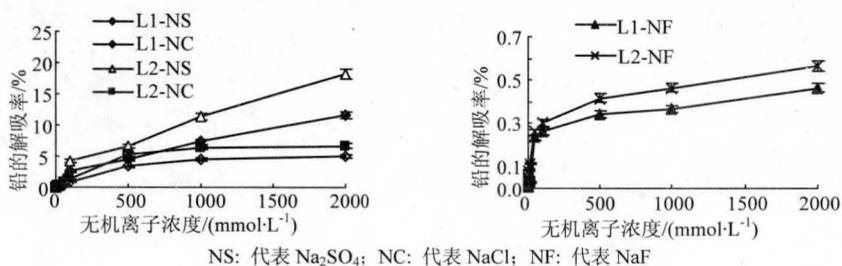
NS: 代表 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; NC: 代表 NaCl; NF: 代表 NaF

图 3 不同无机离子对污染土中 Cd 的解吸率(%)

Fig.3 the desorption rate of Cd under different inorganic ions in polluted soils (%)

对于 $Pb^{2+}$ 而言,以土样 $L_2$ 为例(图4),当溶液中无机离子摩尔浓度分别为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2000\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,NaF对铅的解吸率分别为0.02%、0.26%和0.56%;NaCl对铅的解吸率分别为0.02%、0.81%和6.68%; $Na_2SO_4$ 对铅的解吸率分别为0.06%、1.23%和18.17%,可知,随解吸液中无机离子摩尔浓度增大,铅的解吸率亦随之提高。解吸率增加是由于无机络合物增加所引起的, $Pb^{2+}$ 可与 $Cl^-$ 形成 $PbCl^+$ 、 $PbCl_2^0$ 、 $PbCl_3^-$ 、 $PbCl_4^{2-}$ 络合物,与 $F^-$ 形成 $PbF^+$ 、 $PbF_2^0$ 、 $PbF_3^-$ 、 $PbF_4^{2-}$ 络合物,与 $SO_4^{2-}$ 形成 $PbSO_4^0$ 、 $PbSO_4^{2-}$ 络合物,铅的无机络合物稳定性 $PbSO_4^0 > PbCl^+ > PbF^+$ 。就 $F^-$ 而言,铅的解吸率随 $F^-$ 摩尔浓度增高而缓慢提高,但其解吸率始终较低。当无机离子摩尔浓度 $< 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其对Pb的解吸率均较小,且不同处理的解吸率之间差异也较小;

当无机离子摩尔浓度 $\geq 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对 $SO_4^{2-}$ 来说,随无机离子摩尔浓度增大,其对Pb的解吸率明显增大。当 $Cl^-$ 摩尔浓度 $\geq 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其对铅的解吸率随 $Cl^-$ 摩尔浓度的增大而增大,增幅较大,但 $Cl^-$ 摩尔浓度在 $500\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时其对铅的解吸作用趋于平缓,解吸率增加幅度变小。相同无机离子摩尔浓度下, $Na_2SO_4$ 对Pb的解吸率最高,其次是NaCl,而NaF对Pb的解吸率最低,3种无机离子对解吸土壤中Pb的影响力顺序是: $SO_4^{2-} > Cl^- > F^-$ 。在土壤 $L_1$ 、 $L_2$ 中,3种无机离子对重金属Cd、Pb解吸率的大小顺序为 $Cd > Pb$ ,如 $Cl^-$ 对Cd的解吸率最高可达65.91%,而对Pb的解吸率较小,最高达到6.68%,这主要与重金属本身活性有关,其活性越强,就易与 $Cl^-$ 形成易溶于水的络合物。



NS: 代表  $Na_2SO_4$ ; NC: 代表 NaCl; NF: 代表 NaF  
图4 不同无机离子对污染土中Pb的解吸率(%)

Fig.4 the desorption rate of Pb under different inorganic ions in polluted soils (%)

### 3 结论

(1)柠檬酸、草酸、组氨酸摩尔浓度较低时(柠檬酸 $\leq 0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;草酸、组氨酸 $\leq 0.3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),很可能对土壤中镉的释放起抑制作用,尽管抑制作用并不显著( $p > 0.05$ ),而3种有机酸摩尔浓度较高时( $> 1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )将明显促进镉的释放;对Cd浸提能力的大小关系为:柠檬酸 $>$ 草酸 $>$ 组氨酸。3种有机酸对土壤中铅的解吸率随有机酸摩尔浓度提高而增大;由于Pb本身活性很小,从而导致有机酸对Pb的浸提率也较小,柠檬酸对Pb的解吸率最高,其次是草酸,而组氨酸对Pb的浸提能力最弱。

(2)土壤中镉、铅的解吸率与无机离子摩尔浓度密切相关。随 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $F^-$ 摩尔浓度的增大,镉、铅的解吸率随之提高。这3种无机离子对解吸土壤中镉的影响力顺序是: $Cl^- > SO_4^{2-} > F^-$ ;对解吸土壤中铅的影响力顺序是: $SO_4^{2-} > Cl^- > F^-$ 。

### 参考文献:

- [1] Gao Y Z, He J Z, Ling W T, et al. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils [J]. Environment International, 2003, 29: 613-618.
- [2] 陈 苏, 孙丽娜, 孙铁珩, 等. 钾肥对铅的植物有效性的影响[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2007, 26(2): 285-288.
- [3] 徐明岗, 李菊梅, 张 青. pH对黄棕壤重金属解吸特征的影响[J]. 生态环境, 2004, 13(3): 312-315.
- [4] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [5] Wei S H, Zhou Q X. Identification of weed species with hyperaccumulative characteristics of heavy metals [J]. Prog. Nat. Sci., 2004, 14(6): 495-503.
- [6] Liao Min, Xie Xiaomei. Cadmium release in contaminated soils due to organic acids [J]. Pedosphere, 2004, 14(2): 223-228.
- [7] Huang P M, Bethelin J. Environmental impact of soil component interactions [C]. Metals, other inorganics and microbial activities. Florida, USA, CRC Press Inc, 1995: 376-384.
- [8] 李洪军. 有机酸对土壤中铜镉活性及其植物效应的影响[D]. 河北: 河北农业大学, 2003: 12-15.