

吴少飞,丁竹红,胡 忻,等. EDTA 及其与柠檬酸交替对污染水稻土壤重金属元素的分步连续提取研究[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):369-372.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.131

# EDTA 及其与柠檬酸交替对污染水稻土壤重金属元素的分步连续提取研究

吴少飞<sup>1</sup>, 丁竹红<sup>1</sup>, 胡 忻<sup>2</sup>, 张宇峰<sup>1</sup>, 吴海露<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学环境学院, 江苏南京 211816; 2. 南京大学现代分析中心, 江苏南京 210093)

**摘要:**主要通过批次淋洗试验分别研究了 EDTA 分步连续提取、EDTA 与柠檬酸交替提取对污染水稻土壤重金属的提取效果,同时与等量 EDTA 或柠檬酸单次提取的效果进行了比较。结果表明,EDTA 对试验土壤中重金属镉、铜、铅、锰具有较高的提取率,但 60 min 后提取量增加不明显;EDTA 分步连续提取、EDTA 和柠檬酸交替连续提取所得金属量接近;在 EDTA 分步连续提取以及 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸提取条件下,第 1 步提取的重金属量占总提取量的百分比大于 70%;除锌之外,其他金属在最后 2 步的提取量之和占提取总量的百分比均在 10% 以下。对于柠檬酸/EDTA/柠檬酸/EDTA 提取方法而言,除镉、铅外的其余金属在最后 2 步提取中的提取量之和仍占提取总量的 10% 以上;分步连续提取的金属总量高于单次提取的金属总量,且 0.05 mol/L EDTA 连续 4 次提取和 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸连续提取所得的 5 种重金属各自总量相接近,由于柠檬酸是可生物降解的小分子有机酸,因此分布交替提取可能更可取。对于试验土壤而言,在试验的 EDTA 浓度范围内,加大 EDTA 浓度对于提高重金属提取效率影响不大,因此建议在使用 EDTA 进行污染土壤淋洗中,可以考虑通过适当的方式与柠檬酸等联合使用。

**关键词:** EDTA; 柠檬酸; 分步连续提取; 重金属

**中图分类号:** X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)11-0369-03

农业生产与土壤的环境质量密切相关,土壤重金属污染在环境污染中的污染面积大、残留时间长,一旦进入食物链并经过富集,会危害人类的身体健康<sup>[1]</sup>。重金属污染的土壤修复主要包括以下几种途径:对重金属进行固化或稳定化,降低重金属的可迁移性;采用提取剂进行提取或者利用植物生长来吸收重金属,以达到去除重金属的目的<sup>[2-3]</sup>;结合微生物技术进行处理<sup>[4]</sup>。其中利用有机配体对重金属污染土壤进行强化修复的技术得到了广泛认可。有机配体可以与重金属进行络合反应,使得重金属从土壤中解吸出来,从而活化土壤中的重金属<sup>[5-6]</sup>。常用的有机配体有 EDTA、柠檬酸(CA)、EDDS、NTA 以及 DTPA 等,尤其以 EDTA 的螯合能力强,被广泛应用于污染土壤的修复研究中<sup>[7]</sup>。由于土壤性质复杂、土壤复合污染等问题,如何通过淋洗方式改变并提高淋洗效率受到关注。本研究以重金属污染的水稻土壤为研究对象,研究 EDTA 及其与柠檬酸联合使用对污染水稻土壤中重金属的解吸作用,以期对重金属污染土壤有机配体修复提供参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

土壤样品经风干、剔除杂质后过 2 mm 筛,保存备用,测定土壤样品基本理化性质及重金属元素总量、形态分数<sup>[8-9]</sup>。

收稿日期:2014-01-13

基金项目:国家自然科学基金(编号:21007026)。

作者简介:吴少飞(1988—),男,河南安阳人,硕士,主要从事重金属污染土壤淋洗研究。E-mail:776835082@qq.com。

通信作者:丁竹红,博士,副教授,主要从事重金属环境行为与治理研究。E-mail:dzhuhong@njtech.edu.cn。

### 1.2 浸提试验

**1.2.1 重金属的 EDTA 浸提动力学** 称取 0.4 g 风干的土壤样品,置于 15 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 0.05 mol/L 提取剂(0.2 mol/L KNO<sub>3</sub>, pH 值 7.00),于室温翻转振荡 5、10、20、30、40、60、90、120、240、480 min 作为对比。各组均平行 3 份,振荡后在 4 000 r/min 条件下离心 8 min,取上清液,过 0.45 μm 滤膜,ICP-OES (Optima 5 300 DV, PerkinElmer, USA)分别测定镉、铜、铅、锌、锰含量。

**1.2.2 重金属的 EDTA 及 EDTA 与柠檬酸(CA)的分步连续提取** 称取 0.4 g 风干的土壤样品置于 15 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 的 0.05 mol/L 提取剂(0.2 mol/L KNO<sub>3</sub>, pH 值 7.00),于室温翻转振荡 1 h,4 000 r/min 条件下离心 15 min,取出上清液,向含有剩余固体的离心管中再加入 10 mL 的 0.05 mol/L 提取剂(0.2 mol/L KNO<sub>3</sub>, pH 值 7.00)继续提取,提取操作同上。如此共提取 4 次,4 次步骤分别记为:Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ,试验分 4 个处理组,第 1 组(T<sub>1</sub>)为 0.05 mol/L 柠檬酸(Ⅰ)、0.05 mol/L 柠檬酸(Ⅱ)、0.05 mol/L 柠檬酸(Ⅲ)、0.05 mol/L 柠檬酸(Ⅳ);第 2 组(T<sub>2</sub>)为 0.05 mol/L 柠檬酸(Ⅰ)、0.05 mol/L EDTA(Ⅱ)、0.05 mol/L 柠檬酸(Ⅲ)、0.05 mol/L EDTA(Ⅳ);第 3 组(T<sub>3</sub>)为 0.05 mol/L EDTA(Ⅰ)、0.05 mol/L EDTA(Ⅱ)、0.05 mol/L EDTA(Ⅲ)、0.05 mol/L EDTA(Ⅳ);第 4 组(T<sub>4</sub>)为 0.05 mol/L EDTA(Ⅰ)、0.05 mol/L 柠檬酸(Ⅱ)、0.05 mol/L EDTA(Ⅲ)、0.05 mol/L 柠檬酸(Ⅳ)。

**1.2.3 重金属的 EDTA 及 EDTA 与柠檬酸(CA)的单次提取** 称取 0.4 g 风干的土壤样品置于 15 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 的 0.2 mol/L 提取剂(0.2 mol/L KNO<sub>3</sub>, pH 值

7.00),于室温翻转振荡 8 h,4 000 r/min 条件下离心 15 min,取上清液,测定其金属含量。试验中所取上清液过 0.45 μm 滤膜后用 ICP-OES 测定重金属含量。各组均平行 3 份。

2 结果与分析

2.1 土壤样品的基本理化性质及重金属元素总量、形态分数

土壤样品的基本理化性质及重金属元素总量、形态分数<sup>[8-9]</sup>测定结果见表 1、表 2。可以看出,试验土壤具有较高的镉、铅、锌等重金属含量。

表 1 土壤样品基本理化性质参数						
pH 值	有机质 (mg/g)	阳离子交换量 (cmol/kg)	铝 (g/kg)	铁 (g/kg)	钙 (g/kg)	镁 (g/kg)
7.31	37.40	0.241 0	13.50	25.80	20.10	7.66

表 2 土壤样品重金属元素总量及形态分数					
金属元素	各形态含量(%)				总量 (mg/kg)
	F1	F2	F3	F4	
镉	62.3	20.2	6.0	11.50	22.6
铜	11.2	37.0	34.5	17.40	61.7
铅	18.4	66.0	11.4	4.29	1 076.0
锌	29.3	36.7	18.2	15.90	1 128.0
锰	54.8	23.5	10.2	11.60	563.0

注:用 BCR 连续三步法提取,F1 表示酸溶/可交换态,F2 表示可还原态,F3 表示可氧化态,F4 表示残渣态。

2.2 浸提动力学

图 1 显示,随着时间增加,EDTA 对土壤中镉、铜、铅、锌、锰的解吸量首先表现出增加趋势;当浸提时间增加到 60 min 时,解吸量增速减缓;浸提时间过了 240 min 之后,随着时间的增加,EDTA 对金属的解吸量几乎不怎么增加,这与 Yip 等的结果<sup>[10]</sup>一致。研究认为,EDTA 对金属的解吸附分为 2 个过程:快速反应阶段和慢速反应阶段,其中 0~120 min 是快速反应阶段;120 min 以后,解吸量增速减慢直到不再增加,为慢速反应阶段<sup>[11]</sup>。在快速反应阶段,EDTA 可以直接破坏一些重金属与土壤结合较弱的键,从而导致重金属先被提取出来;慢速反应阶段则可以活化以有机态如氢氧化物和硫化物等形态存在的重金属<sup>[12]</sup>。试验结果还表明,EDTA 对样品中

的镉、铜、铅、锰等金属具有较高的提取率,而对锌的提取率要明显低于其他 4 种金属元素。可欣等认为,浸提效果的不同可能与土壤胶体对不同金属离子的吸附强度不同有关<sup>[13]</sup>。陈怀满认为,土壤中重金属的形态与土壤类型、土壤性质、污染源与历史、环境条件等密切相关<sup>[14]</sup>。此外,不同土壤中金属的存在形态也不一样,可能有不同的提取规律。

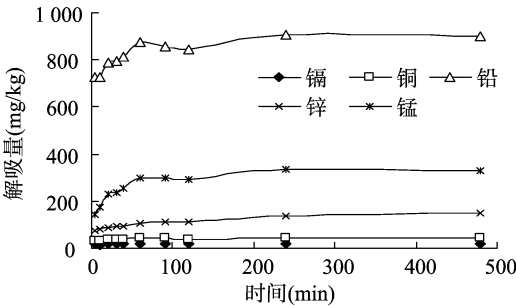


图1 0.05 mol/L EDTA浸提动力学

2.3 EDTA 及其与柠檬酸的分步连续提取

图 2 显示了 EDTA 分步连续提取、EDTA 与柠檬酸交替连续提取、柠檬酸连续提取所得金属量。可以看出,0.05 mol/L 柠檬酸和 0.05 mol/L EDTA 交替连续提取(处理 T<sub>2</sub>、T<sub>4</sub>)中,柠檬酸/EDTA/柠檬酸/EDTA(T<sub>2</sub> 处理)提取法所得镉、铜、铅、锌、锰的各自总量低于 0.05 mol/L EDTA 连续 4 次提取(T<sub>3</sub> 处理)和 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸(T<sub>4</sub> 处理)提取法;而 0.05 mol/L EDTA 连续 4 次提取(处理 T<sub>3</sub>)和 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸(T<sub>4</sub> 处理)连续提取所得 5 种重金属各自总量相接近;EDTA 分步连续提取(T<sub>3</sub> 处理)、EDTA 和柠檬酸交替连续提取(T<sub>2</sub>、T<sub>4</sub> 处理)所得金属量均远高于柠檬酸分步连续提取(T<sub>1</sub> 处理)。表 3 总结了分步连续提取每步提取的重金属占总提取量的百分比,可以看出,对于 EDTA 分步连续提取以及 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸提取法而言,在第 1 步提取的重金属量占总提取量的百分数大于 70%;除锌之外,其余金属在最后 2 步的提取量之和占提取总量的百分数均在 10% 以下。对于柠檬酸/EDTA/柠檬酸/EDTA 提取法而言,除镉、铅外的其余金属在最后 2 步提取中的提取量之和仍达到提取总量的 10% 以上。

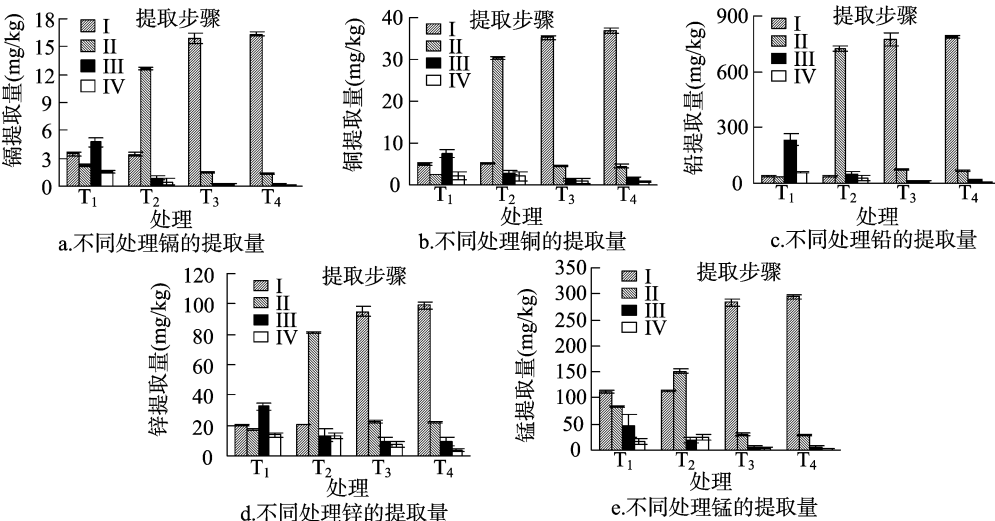


图2 EDTA及其与柠檬酸分步连续提取的金属提取量

表 3 分步连续提取每步提取的重金属占总提取量的百分比%

%

步骤	不同处理下镉的提取量百分比				不同处理下铜的提取量百分比				不同处理下铅的提取量百分比			
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>
I	28.90	19.60	89.40	90.70	28.60	12.90	83.60	84.90	10.90	4.50	89.10	89.80
II	18.50	72.70	8.02	7.47	15.10	74.80	11.00	10.30	9.45	86.0	8.33	7.89
III	39.40	4.98	1.61	1.33	43.6	7.11	3.14	3.25	63.60	6.12	1.55	1.68
IV	13.20	2.76	0.94	0.48	12.70	5.18	2.27	1.56	16.00	3.35	1.00	0.60

步骤	不同处理下锌的提取量百分比				不同处理下锰的提取量百分比			
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>
I	24.1	15.9	70.90	73.70	43.50	36.90	87.70	89.10
II	20.60	63.40	16.90	16.40	32.30	49.00	9.49	8.64
III	38.90	10.40	6.66	7.05	17.90	6.32	1.67	1.65
IV	16.30	10.30	5.54	2.77	6.30	7.78	1.11	0.59

图 3 为 EDTA、柠檬酸单次提取的金属量,可以看出与分批连续提取相比,尽管使用的有机配体总量相同且浸提时间增加了,但单次提取的金属总量低于分批连续提取的对应的量。0.05 mol/L 柠檬酸连续提取 4 次,所提取的镉、铜、铅、锌各自的总量比 0.2 mol/L 柠檬酸提取 1 次的高,尤其对于铜、铅,分批提取的总量将近 1 次提取的 2 倍;0.05 mol/L EDTA 连续提取 4 次,所提取的镉、铜、铅、锌各自的总量比 0.2 mol/L EDTA 提取 1 次的略高,其中锌分批提取的总量为 1 次提取的 1.26 倍;与 0.2 mol/L EDTA 1 次提取相比,0.05 mol/L 柠檬酸和 0.05 mol/L EDTA 交替连续提取的重金属总量明显较高。因此,对于本试验而言,无论是 EDTA 还是柠檬酸,在使用总量相同的情况下,分批连续提取的重金属总提取率均高于单次提取,且 0.05 mol/L EDTA 连续 4 次提取和 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸连续提取所得的 5 种重金属量相比,各自总量相接近,而柠檬酸是可生物降解的小分子有机酸,因此交替提取可能更可取。同时,对于柠檬酸而言,0.2 mol/L 柠檬酸提取的重金属量远高于 0.05 mol/L 柠檬酸连续提取 4 次中第 1 次提取所得重金属量;而 EDTA 则很不同,0.2 mol/L EDTA 提取重金属量仅略高于 0.05 mol/L EDTA 连续提取 4 次或 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸连续提取中第 1 次提取所得重金属量。因此在本试验中,土壤在该 EDTA 浓度范围内时,加大 EDTA 浓度对于提高重金属提取效率没有意义。Yip 等认为,用 EDDS 和 EDTA 等螯合剂提取重金属,当螯合剂和重金属的摩尔比达到一定的值时,提取量将不会增加<sup>[10]</sup>。

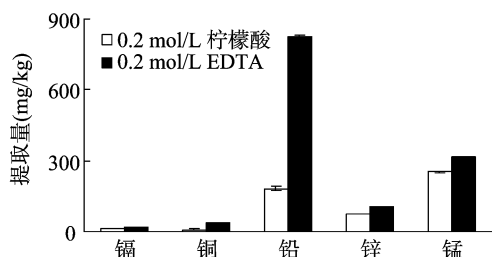


图3 EDTA、柠檬酸单次提取的金属提取量

### 3 结论

本研究通过分批淋洗试验分别研究了 EDTA 分批连续提取、EDTA 与柠檬酸交替分批提取对污染水稻土重金属的提

取效果,同时与等量 EDTA 或柠檬酸单次提取的效果进行了比较,得到如下结论:(1) EDTA 分步连续提取、EDTA 和柠檬酸交替连续提取所得金属量接近,且均远高于柠檬酸分步连续提取所得金属量。(2) 不同分步连续提取金属提取量的分布不同,对于 EDTA 分步连续提取以及 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸提取,在第 1 步提取的重金属量占总提取量的分数大于 70%。(3) 单次提取的金属总量低于分步连续提取的对应的金属总量,且 0.05 mol/L EDTA 4 次连续提取和 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸连续提取所得 4 种重金属各自总量相接近,而由于柠檬酸是可生物降解的小分子有机酸,因此交替提取可能更可取。(4) 0.2 mol/L EDTA 提取的重金属量仅略高于 0.05 mol/L EDTA 连续 4 次提取或 EDTA/柠檬酸/EDTA/柠檬酸连续提取中第 1 次提取所得重金属量。因此,对于本试验土壤而言,在试验的 EDTA 浓度范围内,加大 EDTA 用量对于提高重金属提取效率影响不大。

综合试验结果,采用 EDTA 对污染土壤进行淋洗,可以考虑与柠檬酸联合使用,并通过对不同联合使用方式的深入研究,不但可以降低淋洗效果,而且同时可以尽量提高工艺的环境友好性。

### 参考文献:

- [1] 巩宗强,李培军,台培东,等. 污染土壤的淋洗法修复研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(7):45-50.
- [2] 王向健,郑玉峰,赫冬青. 重金属污染土壤修复技术现状与展望[J]. 环境保护科学,2004,30(2):48-49.
- [3] 吴在铁. 淋洗剂对土壤铅的提取效果研究[J]. 福建热作科技,2010,35(4):9-13.
- [4] 陈英旭,陈新才,于明革. 土壤重金属的植物污染化学研究进展[J]. 环境污染与防治,2009,31(12):42-47.
- [5] Leštan D, Luo C L, Li X D. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review[J]. Environmental Pollution,2008,113(1):3-13.
- [6] 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(3):768-775.
- [7] Zhang W H, Tsang D C, Lo I M. Removal of Pb by EDTA-washing in the presence of hydrophobic organic contaminants or anionic surfactant[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,155(3):433-439.

顾春朝,傅民杰,梁运江. 延边地区水稻土壤速效养分对开垦年限和施肥方式的响应[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):372-374.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.132

# 延边地区水稻土壤速效养分对开垦年限和施肥方式的响应

顾春朝,傅民杰,梁运江

(延边大学农学院,吉林延吉 133002)

**摘要:**为了探明不同的施肥方式和种植年限对延边水稻土壤速效养分的影响,采集了不同区域的土壤样品,测定了土壤 pH 值、碱解氮含量、速效磷含量、速效钾含量和有机质含量。研究结果表明,开垦年限影响了土壤 0~20 cm 耕层碱解氮的养分空间分布,开垦年限越长,碱解氮的空间异质性越弱,且随开垦年限增加,土壤碱解氮含量不断下降;稻田单施有机肥比单施化肥明显增加了土壤速效磷的含量,且导致下层速效磷含量增加;开垦年限和施肥方式对 0~20 cm 耕层土壤速效钾的空间分布影响较小,但不同开垦年限对稻田土壤速效钾影响不同,开垦时间越长,土壤速效钾的含量越高;稻田施用有机肥有利于速效磷的积累。

**关键词:**施肥方式;开垦年限;水稻土壤;速效养分

**中图分类号:** S158.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)11-0372-03

土壤养分是土壤肥力的物质基础,是土壤的基本属性和本质特征<sup>[1]</sup>。土地利用方式的变化不仅可以改变土壤状况而且影响诸多生态过程<sup>[2]</sup>,采用合理的土地利用方式可以改善土壤结构,增强土壤对外界环境变化的抵抗能力,而不合理的土地利用方式则会降低土壤质量<sup>[3-4]</sup>。目前,国内外对施肥和耕作效应的研究多为单因素分析,而对耕作和施肥处理综合效应的研究较少<sup>[5]</sup>。余晓鹤等曾报道了连续免耕并配合施肥对土壤理化性质的影响<sup>[6]</sup>。张建军等对长期定位试验中的土壤理化性状进行了报道<sup>[7]</sup>。研究表明,稻田传统翻耕在不施有机肥料或有机肥料补充不足的情况下,易加剧有机质矿化,不利于土壤肥力的维持<sup>[8]</sup>,而采用适宜的土壤施肥和耕作方式不仅可以改善土壤特性,还可以提高田间水分利用效率,达到保水增产的目的。延边朝鲜族自治区是北方稻田开垦最早的地区,水稻种植历史达 120 年之久。研究该地区人为扰动对稻田土壤理化性质的影响,有助于了解北方地区稻田肥力的演替特征。本试验通过研究延边地区不同开

垦年限和施肥方式下的水稻土壤速效养分的变化特征,以期了解人为扰动下的延边地区水稻土壤供肥、保肥能力,为当地土壤肥力评价和科学施肥提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 土样采集与处理

本试验以稻田开垦年限和施肥方式为土壤样品采集的依据。其中,开垦年限设为“开垦 120 年”和“开垦 80 年”2 种类型,在各开垦年限的稻田区,再分别选择满足 3 种不同施肥方式(化肥、有机肥、有机肥+化肥配施)的稻区进行土壤样品采集。最终符合条件的采样区分别位于吉林省延边朝鲜族自治州龙井市开山屯镇和延边大学农学院实验站稻田试验区,根据不同的施肥方式和开垦年限,选择 5 种采样处理方式,样品的采集与施肥信息见表 1。试验样品的采集时间为 2012 年春季,土壤样品采集时,每个处理地块以“S”形采样法选取 5 个采样点,所有样点均分取上层(0~10 cm)和下层(10~20 cm)2 个层次,然后将 5 份同层次土壤样品均匀混合后采用四分法留取 1 kg 左右带回实验室备用。供试样品在遮光、通风的环境中自然风干,并去除残留的根系。样品过 2 mm 筛后,分装入封口袋中备用。从各封口袋中取出部分土样过 0.15 mm 筛,装袋备用。

### 1.2 样品测定

土壤 pH 值测定采用电位法;土壤有机质含量测定采用重铬酸钾容量法;土壤碱解氮含量测定采用碱解扩散法;土壤

收稿日期:2014-02-20

基金项目:国家自然科学基金(编号:31160103);延边大学科技发展计划[编号:延大科合字(2011)第 32 号]。

作者简介:顾春朝(1990—),女,吉林四平人,硕士研究生,从事农田物质循环与植物营养研究;E-mail:719957006@qq.com。

通信作者:傅民杰,博士,副教授,从事农田物质循环与植物营养研究。E-mail:fuminjie@163.com。

[8]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,2000:302-304.

[9]Ding Z H, Hu X, Wu X, et al. Metal contents and fractionation in contaminated soil after column leaching using [S, S]-EDDS[J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2010, 22(4): 247-255.

[10]Yip T C M, Tsang D C W, Ng K T W, et al. Kinetic interactions of EDDS with soils. 1. Metal resorption and competition under EDDS deficiency[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(3): 831-836.

[11]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.

[12]Zhang W H, Huang H, Tan F F, et al. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/2/3): 369-376.

[13]可欣,李培军,张昀,等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, 18(3): 601-606.

[14]陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社, 2005:219-223.