doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2020.285

化学淋洗对土壤团聚体稳定性及其重金属赋存形态的影响

程剑雄[1a,1b],谢更新[1b],丁文川[1a],晏卓逸[1a],李 桥[2],王 颖[2]
(1. 重庆大学 a. 环境与生态学院;b. 教育部深空探测联合研究中心,重庆 400045;
2. 中国电建集团成都勘测设计研究院有限公司,成都 610072)

摘要:为探究重金属在土壤非均质体系中的淋洗特性,分别考察了 3 种化学淋洗剂乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸和三氯化铁($FeCl_3$)等对粒径为 0.25～2.00 mm、0.05～<0.25 mm 和<0.05 mm的土壤团聚体淋洗过程中团聚体结构、重金属 Pb 和 Cd 质量分数及其赋存形态影响。结果表明,不同粒径团聚体中重金属的淋洗效率存在显著差异($P<0.05$),小粒径(<0.05 mm)的团聚体上 Pb 和 Cd 具有更高的淋洗效率。淋洗后较小粒径团聚体上残渣态 Cd 所占比例升高,但有效态的 Pb 所占比例增加。淋洗后团聚体的平均直径分别减小了 77.25%、80.98%和 49.15%,团聚体解体可能增加土壤对 Pb 和 Cd 的专性吸附能力。淋洗剂 $FeCl_3$ 相较于 EDTA 和柠檬酸,对水稳性团聚体具有较低的结构破坏作用,同时具有较好的重金属淋洗效果,有利于土壤后续的安全再利用。

关键词:化学淋洗;团聚体;稳定性;重金属;赋存形态
中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-582X(2021)04-086-11

Effects of chemical washing on the stability of soil aggregates and the form of heavy metals

CHENG Jianxiong[1a,1b], *XIE Gengxin*[1b], *DING Wenchuan*[1a], *YAN Zhuoyi*[1a], *LI Qiao*[2], *WANG Ying*[2]
(1a. College of Environment and Ecology, Chongqing University; 1b. Center of Space Exploration, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;
2. Power China Chengdu Engineering Corporation Limited, Chengdu 610072, P. R. China)

Abstract: In order to investigate the characteristics of heavy metal removal with chemical washing from soil which was considered as a heterogeneous system, the soil aggregates were screened and graded on particle sizes of 0.25 mm to 2.00 mm, 0.05 mm to less than 0.25 mm and less than 0.05 mm. Then the effects of EDTA, citric acid and ferric chloride ($FeCl_3$) on the aggregate structure, the mass fraction of lead (Pb) and cadmium (Cd) and their speciation during washing were investigated. The results show that the removal rates of heavy metals in aggregates of different particle sizes were significantly different ($P<0.05$). Pb and Cd in small aggregates (particle sizes less than 0.05 mm) had higher removal rates than that in large aggregates. After washing, the proportion of residual state Cd on small aggregates increased, but the proportion of effective state Pb also increased. After washing, the average diameter of the aggregates of

收稿日期:2019-12-13 **网络出版日期:**2020-03-24
作者简介:程剑雄(1993—),硕士研究生,主要从事土壤重金属污染方向的研究,(E-mail)1053525920@qq.com。
通讯作者:丁文川,博士,教授,长期从事重金属污染修复、环境生物技术与生态工程等方面的研究,(E-mail)dingwenchuan@cqu.edu.cn。

the three different particle sizes decreased by 77.25%, 80.98% and 49.15%, respectively. The disintegration of water-stable aggregates might increase the specific adsorption capacity of soil to Pb and Cd. Compared with EDTA and citric acid, $FeCl_3$ had lower structural damage to water-stable aggregates and better heavy metal leaching effect, which was beneficial to the subsequent safe reuse of soil.

Keywords: chemical washing; soil aggregates; stability; heavy metals; speciation

土壤重金属污染是世界性的环境问题之一[1]，而土壤也是一种较难再生的自然资源。如何在降低环境危害的同时使土壤尽可能恢复原有生态功能，是国内外重金属污染土壤修复研究的难点。土壤团聚体是土壤结构的基本单元，是土壤属性综合作用的体现，不同粒径团聚体的理化性质在很大程度上决定了土壤的理化特性[2-4]；且土壤团聚体的稳定性对维持土壤团粒结构及其功能有重要影响，与土壤生态系统也有着密切的联系。一些研究发现，土壤重金属的积累，迁移和分布与土壤团聚体的大小密切相关，土壤中重金属的质量分数可能随着土壤团聚体粒径的减小而上升[5,6]。化学淋洗土壤修复是一种可以将重金属从土壤中移除的方法，并且适当淋洗后的土壤可以再次利用，具有一定的经济和生态效益[7]。目前的研究大多关注淋洗后污染土壤整体的重金属去除效率以及重金属形态变化[8-10]，然而土壤是一个十分复杂的非均相介质体系[11,12]，其最直观的反映就是不同粒径土壤团聚体吸附和滞留污染物的能力及其特征存在明显差异[13]。淋洗可能对土壤理化性质产生影响，如淋洗可能导致土壤养分流失，改变土壤矿物与有机质之间的相互作用，降低团聚体颗粒之间的吸引力使土壤团聚体粒径组成发生变化[14,15]，从而引起土壤团聚体结构改变，影响土壤重金属的可迁移性和生物可利用性[16]，这就需要重视淋洗后土壤的安全再利用。目前关于淋洗对土壤团聚体结构及其重金属赋存形态的影响报道较少，为此，笔者研究了重金属 Pb 和 Cd 污染土壤在 3 种化学淋洗剂 EDTA、$FeCl_3$ 和柠檬酸作用下，土壤水稳性团聚体粒径变化以及不同粒径团聚体重金属的淋洗特性，旨在探究化学淋洗对土壤团聚体稳定性和重金属赋存形态的影响，为化学淋洗技术修复土壤以及再利用环境风险评估提供科学依据，同时对于进一步揭示重金属在土壤这一复杂非均质体系中的地球化学行为有着重要意义。

1　材料与方法

1.1　实验材料

供试土壤采自重庆市沙坪坝区某场地的紫色土，按 S 形随机采样，然后将采集的 0～20 cm 表层土壤混合。采样过程中尽可能保持原状土壤结构，采集的土壤样品装入塑料盒中带回实验室。剔除土壤样品中的石块和植物残体，经自然风干以后，沿土壤的自然裂隙掰成直径为 1 cm 左右大小的团聚体后备用。供试土壤的主要理化性质见表 1。

表 1　供试土样基本理化性质

Table 1　Main physicochemical properties of the soil

pH	含水率/%	有机质/(g·kg^{-1})	容重/(g·cm^{-1})	团聚体的粒径组成/%			重金属全量/(mg·kg^{-1})	
				0.25～2.00 mm	0.05～<0.25 mm	<0.05 mm	Pb	Cd
6.21	24.05	20.02	1.28	47.50	37.05	15.45	48.62	0.85

1.2　污染土壤制备

根据中国实际的土壤重金属污染水平[17]确定人工污染土壤中重金属的初始含量，具体步骤如下：将一定质量分数的 $Cd(NO_3)_2$ 和 $Pb(NO_3)_2$ 溶液均匀喷洒在采集的土壤样品表面，混合均匀后添加一定量的去离子水，保持土壤含水量约为最大持水量的 70%左右，在阴凉通风的地方陈化 60 d，制成 Pb 和 Cd 复合污染土壤，其中 Pb 的含量为 3 742.41 mg/kg，Cd 的含量为 41.23 mg/kg。经过这样的前期培养，重金属的可迁移性和组分分布将相对稳定[18,19]。

1.3 土壤水稳性团聚体颗粒的分离与稳定性评价

将制备的 Pb 和 Cd 复合污染土壤通过湿法筛分，分别获得<0.05 mm，0.05～<0.25 mm 和 0.25～2.00 mm三种粒径范围的土壤水稳性团聚体，置于 4 ℃的冰箱中保存备用。由筛分得到水稳性团聚体的平均直径(d_{WMWD})来计算其粒径分布：

$$d_{\mathrm{WMWD}}=\sum_{i=1}^{n=3}X_iW_i, \tag{1}$$

式中：X_i为该团聚体的平均粒径，W_i为该粒径团聚体所占的比例。使用粒径>0.25 mm 团聚体的百分比来衡量其稳定性[20]。

1.4 土壤团聚体重金属的淋洗实验

研究土壤团聚体淋洗动力学时，分别取上述 3 种粒径范围的土壤团聚体(2±0.001) g 于若干 50 mL 离心管中，再分别向离心管内加入 20 mL(按固液比 1∶10)浓度为 0.1 mol/L 的 EDTA，或柠檬酸或 $FeCl_3$淋洗液，置于(25±2) ℃恒温振荡器以 180 r/min 分别振荡 10，30，60，120，240，480 min，然后将离心管置于离心机以转速 4 000 r/min 离心 15 min，采集上清液经 0.45 μm 膜过滤后，测定溶液中 Cd 和 Pb 的质量分数，每组实验重复 2 次。以去离子水淋洗为实验对照。研究土壤团聚体淋洗效果时的淋洗时间取为 240 min，其他实验步骤与动力学研究相同，同时与淋洗前各粒径团聚体上重金属含量进行对比分析。

1.5 化学淋洗土壤团聚体中重金属的形态分布

取不同粒径土壤团聚体(2±0.001) g 于若干 50 mL 离心管中，分别向离心管内加入 20 mL 浓度为 0.1 mol/L的 EDTA 置于(25±2) ℃恒温振荡器内 180 r/min 振荡 240 min，然后再 4 000 r/min 离心 15 min，倒掉上清液，残渣经烘箱 45 ℃烘 12 h。取(1±0.001) g 淋洗后的土样磨细全部过 100 目筛子，按照优化的 BCR 提取法分析淋洗后各粒径团聚体上重金属形态，同时采取同样的分析方法对淋洗前各粒径团聚体上重金属形态进行测定，对比淋洗前后重金属形态分布的变化，每组实验设 2 个重复。

1.6 分析方法

1.6.1 土壤理化性质测定

按照文献[21]方法采用环刀法测定土壤含水率和容重，电位法测定土壤 pH 值(水土质量比 2.5∶1)，重铬酸钾外加热法测定土壤有机质。

1.6.2 土壤团聚体中重金属全量和形态分析

土壤团聚体中重金属的全量采用 USEPA 3052 方法[22]测定。土壤完全消解后用 AA-6300C 原子吸收光谱仪(岛津，日本)进行定量分析。采用改进的 BCR 连续提取法，对淋洗前后不同粒径土壤团聚体样品中重金属的 4 种形态(F1 弱酸可溶态、F2 可还原态、F3 可氧化态、F4 残渣态)进行提取测定[23]。

1.6.3 数据处理

采用 Excel 2016、Origion 9.0 和 SPSS 20.0 进行实验数据的处理和统计分析。

2 结果与讨论

2.1 土壤团聚体中重金属淋洗效果

化学淋洗前粒径分级和未分级的团聚体上重金属含量详见图 1。由图 1 可知，相比大粒径团聚体，小粒径团聚体重金属含量更高，可能是由于团聚体粒径小具有更大的比表面积而能附着更多的污染物[24]。通常，随着土壤团聚体尺寸的降低，其对污染物的吸附能力逐渐增强，污染物在<0.05 mm 的土壤团聚体中更易富集[25]。本研究中 Cd 的含量随着团聚体粒径的减小逐渐增大，与未分级和较大粒径土壤团聚体相比，在<0.05 mm 粒径中最大，为 46.09 mg/kg。相比于 0.25～2.00 mm 团聚体，Pb 在粒径为 0.05～<0.25 mm 和<0.05 mm 的团聚体中含量会更高。然而也有少数的研究发现污染场地土壤中 Pb 在较大的粒级团聚体中含量会更高[26,27]，这说明工业企业场地土壤环境更为复杂，重金属在土壤中的分布呈现不同规律，值得进一步探讨。

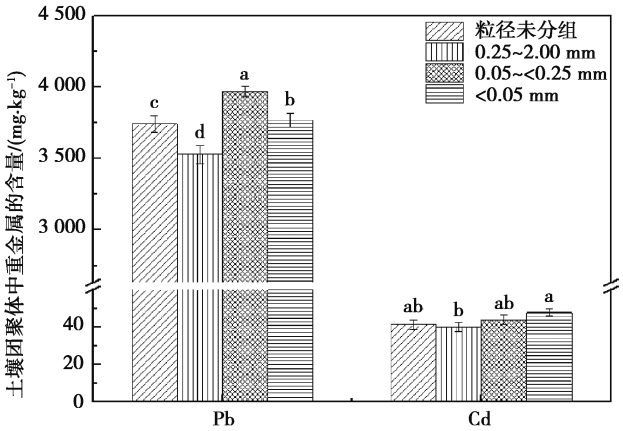
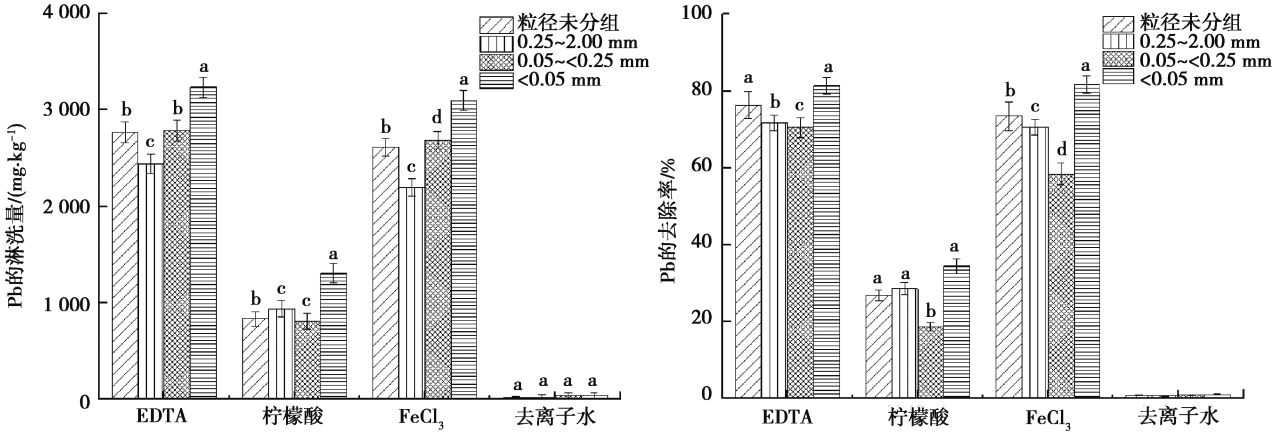


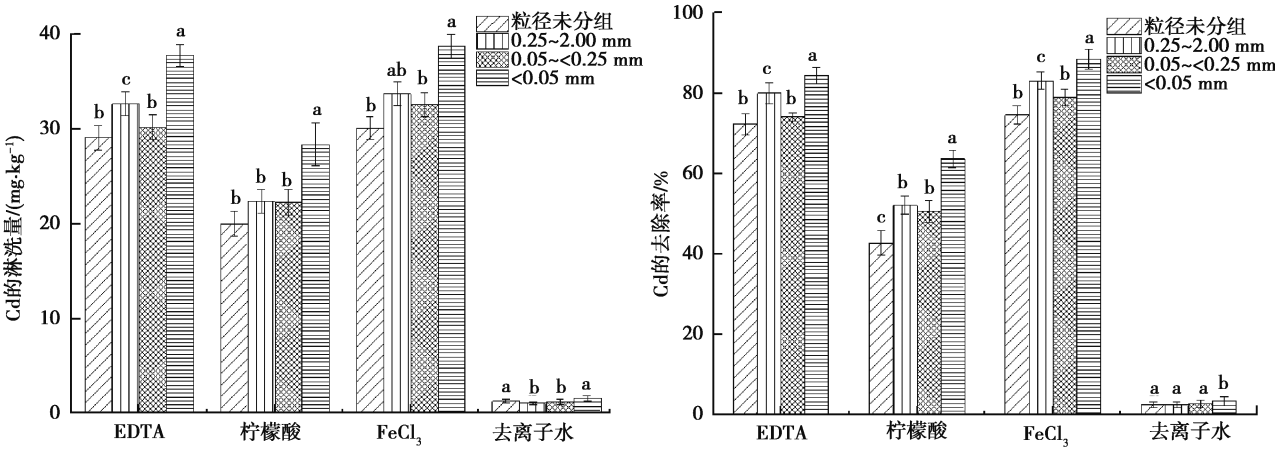
图 1　不同粒径土壤团聚体上重金属的含量($P<0.05$)

Fig. 1　Concentration of heavy metals in soil aggregates of different particle sizes($P<0.05$)

不同粒径团聚体具有不同的理化特性，如比表面积、有机质和矿物含量不同，这可能会影响重金属的解吸率以及对重金属的再吸附情况[28]，从而导致不同粒径团聚体上重金属的去除效果存在差异。EDTA、柠檬酸和 $FeCl_3$ 对不同粒径土壤团聚体上重金属的淋洗效果见图 2。由图 2 可知，各粒径团聚体中，<0.05 mm 团聚体上 Pb 和 Cd 的去除效果最好，其中 EDTA、柠檬酸和 $FeCl_3$ 对 Pb 的淋洗率分别达到 81.39%、34.45%



(a) Pb



(b) Cd

图 2　不同粒径土壤团聚体中重金属的淋洗效果

Fig. 2　Removal rate of heavy metals in soil aggregates with different particle sizes

和81.72%，对Cd的淋洗率分别达到84.44%、63.73%和88.5%。<0.05 mm团聚体上重金属的含量更高，同时更大的比表面积也有利于重金属与淋洗剂相互作用，因而相比于另外两种粒径的团聚体，<0.05 mm团聚体上Pb和Cd的去除效果更好。另一方面，不同淋洗剂之间的淋洗效果也存在显著差异（$P<0.05$），其中去离子水对土壤团聚体上的Pb和Cd没有明显的去除作用，$FeCl_3$的淋洗效果最好，对Pb和Cd的平均去除率分别达到79.52%和83.57%。其次是EDTA，对Pb和Cd的平均去除率分别为74.54%和70.26%。柠檬酸的淋洗效果最差，对Pb和Cd的平均去除率仅有27.25%和55.59%。此外，3种淋洗剂对Cd的淋洗效果均好于Pb，这可能与重金属的形态分布有关，在土壤中Pb比Cd更加稳定。不同淋洗剂之间淋洗效果的差异主要与淋洗剂的作用机理有关，EDTA有很强的螯合能力，通过与重金属形成可溶的稳定络合物，从而将重金属从土壤颗粒表面解吸出来[29]；柠檬酸提取重金属的能力相对较弱，主要通过释放H^+与重金属竞争土壤颗粒表面活性吸附位点，形成羧基和羟基等官能团与重金属形成可溶性有机结合体，从而去除土壤中的重金属[30]；$FeCl_3$在水解过程中产生H^+和Cl^-，H^+与重金属竞争土壤颗粒表面活性吸附位点，同时Cl^-可以和Cd^{2+}或者Pb^{2+}生成$[CdCl]^+$、$[CdCl_4]^{2-}$以及$[PbCl]^+$、$[PbCl_4]^{2-}$等稳定的络合物，从而增强了提取重金属的能力[31]。不同粒径团聚体的理化性质差异也会对重金属的赋存形态产生影响，而土壤中重金属的不同形态与淋洗剂反应的难易程度不一样，有效态（弱酸可溶态，可还原态）的重金属容易与淋洗剂反应，从而导致不同粒径团聚体上重金属的去除效果存在差异。

2.2 化学淋洗剂对土壤团聚体中重金属赋存形态的影响

为了进一步探究淋洗前后不同粒径土壤团聚体上重金属的赋存形态，对EDTA淋洗前后不同粒径团聚体中重金属的形态进行分析，结果如图3所示。由图3可知，淋洗前，各粒径土壤团聚体上的Pb主要以有效态（弱酸可溶态和可还原态）的形式存在，其中0.25～2.00 mm、0.05～<0.25 mm、<0.05 mm团聚体上有效态（弱酸可溶态和可还原态）的Pb所占比例分别为57.43%、62.08%、71.41%，可见粒径更小的团聚体中有效态的Pb所占比例更高，表明小粒径团聚体上的Pb更不稳定，容易被淋洗出来。淋洗后，有效态（弱酸可溶态和可还原态）Pb的总量降低，但在粒径<0.05 mm的团聚体上，易被生物利用的弱酸可溶态Pb所占比例却比淋洗前增加了5.5%。这可能是淋洗后，残留淋洗剂作为配体成为矿物和金属阳离子结合的桥梁，即新形成的金属-配体被吸附到矿物表面。Chen等[32]报道了类似的发现，观察到与对照相比，在柠檬酸淋洗的土壤中有效态Pb反而增加。本研究发现Pb有效态部分的增加主要来自粒径<0.05 mm的团聚体。这表明淋洗后虽然总Pb被大部分去除，但小粒径团聚体中残留的Pb中不稳定形态比例增加，由于不稳定形态的Pb更易在环境中迁移且可被生物利用，在外部因素（如酸雨、人为扰动）的扰动下存在局部富集的可能，因此在修复后土壤的再利用过程中需要注意环境风险问题。

淋洗前，0.25～2.00 mm、0.05～<0.25 mm和<0.05 mm团聚体上Cd的形态分布与Pb类似，主要以有效态（弱酸可溶态和可还原态）为主，占比分别达到92.09%、91.05%和92.27%。但是有效态Cd所占比例显著高于有效态Pb的占比，这可能是Cd比Pb有更高去除率的主要原因。另一方面，0.25～2.00 mm和<0.05 mm团聚体上弱酸可溶态Cd的占比达到44.43%和52.3%，分别比0.05～<0.25 mm团聚体上弱酸可溶态Cd的占比高5.83%和13.7%，这也解释了为什么0.25～2.00 mm和<0.05 mm团聚体上Cd的淋洗效率更高。淋洗后，各粒径土壤团聚体中重金属Cd主要以残渣态的形式存在，有效态的Cd均被有效去除，其中0.25～2.00 mm、0.05～<0.25 mm、<0.05 mm团聚体上有效态Cd占比分别下降了40.96%、44.64%、48.55%，显著降低了淋洗后土壤中Cd所带来的环境风险。由于淋洗前残渣态的Cd在各粒径团聚体级分上所占比例相近，表明较小粒径团聚体上其他形态的Cd更易被去除。

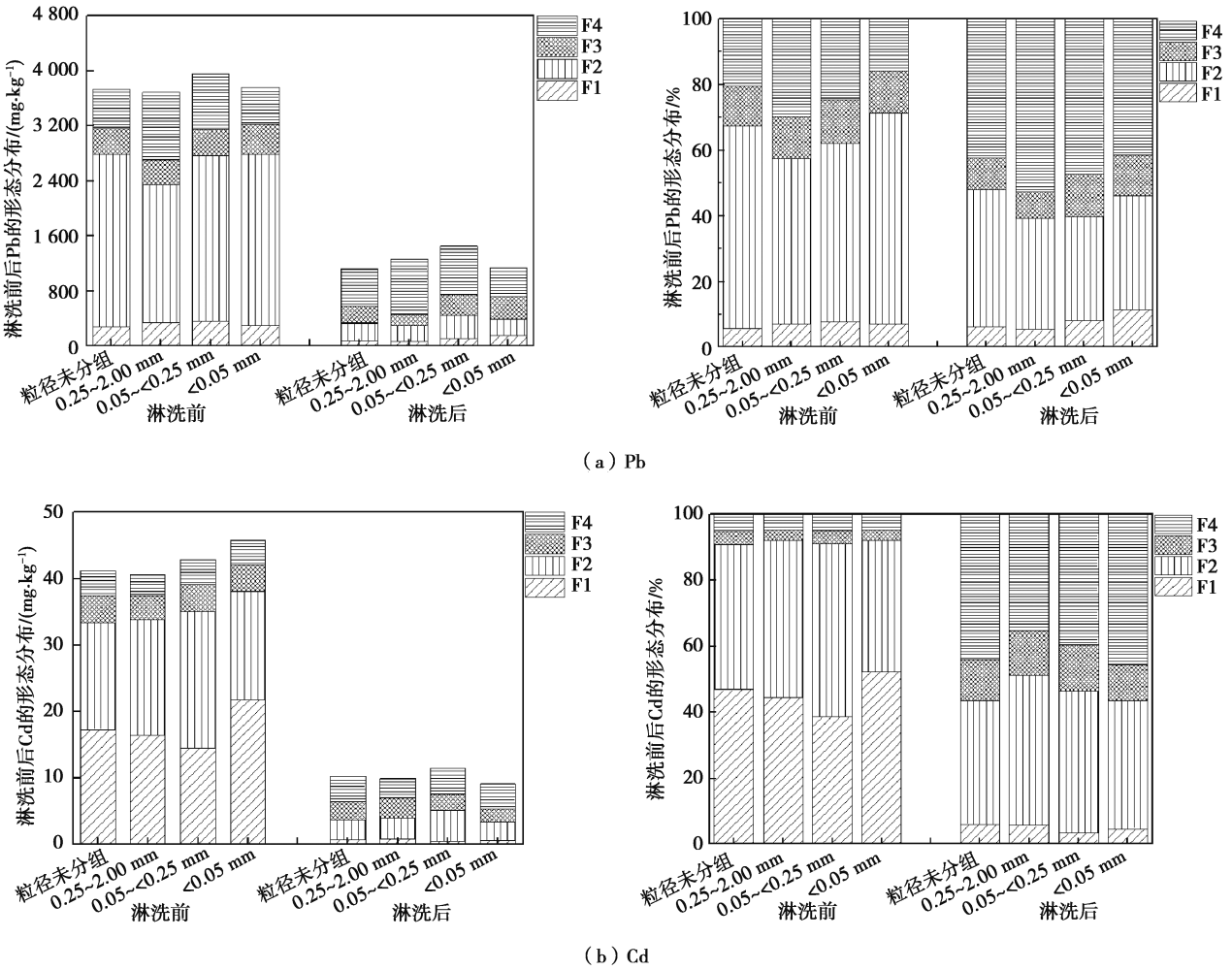


图 3　不同粒径土壤团聚体淋洗前后重金属形态变化

Fig. 3　Fractionation transformation of heavy metals in different particle-sizes fraction of soil aggregates during washing

2.3　淋洗剂对土壤团聚体及其重金属的影响机制

淋洗剂的加入可能会破坏土壤团聚体原有结构，导致团聚体的组成分布发生变化，从而影响重金属的去除效果。由表 2 可知，淋洗后水稳性团聚体的粒径分布有较大程度的改变，较大粒径的 0.25～2.00 mm 团聚体分解为了粒径更小的团聚体，导致团聚体的粒径组成发生变化，从而使水稳性团聚体的 d_{WMWD} 显著下降（$P<0.05$）。相比于淋洗前，EDTA、柠檬酸和 $FeCl_3$ 淋洗后 0.25～2.00 mm 团聚体所占比例出现不同程度的下降，分别减少了 90.02%、92.61%和 57.22%；0.05～<0.25 mm 团聚体所占比例有所增加；<0.05 mm 团聚体所占比例增幅较大，分别达到 188.61%、234.11%和 89.45%。因此，去离子水、EDTA、柠檬酸和 $FeCl_3$ 淋洗后，水稳性团聚体的平均直径相比于淋洗前分别减小了 33.89%、77.25%、80.98%和 49.15%，大大增加了小粒径团聚体所占比例，即化学淋洗过程会显著破坏土壤团聚体结构。土壤团聚体的稳定性在很大程度上取决于大粒径水稳性团聚体所占的比例，其所占比例越高，团聚体稳定性越强[33]。当大粒径水稳性团聚体被破坏后会分解为粒径<0.25 mm 团聚体，随后又分解为粒径更小的团聚体[34]，所以较大粒径水稳性团聚体解体后会破坏团聚体原有的结构，降低团聚体稳定性。但相比于另外两种淋洗剂而言，$FeCl_3$ 淋洗后团聚体的粒径组成变化幅度较小，0.25～2.00 mm 团聚体所占比例较高；d_{WMWD} 也明显大于另外两种淋洗剂淋洗后团聚体的 d_{WMWD}。可能的原因是 $FeCl_3$ 在淋洗过程中 Fe^{3+} 水解产生 $Fe(OH)_3$ 胶体，对土壤颗粒有很强的胶结能力[35]，从而降低了淋洗过程对团聚体结构的破坏，而 EDTA 和柠檬酸淋洗过程中会造成土壤固相中含铁矿物的流失[36]，会加剧团聚体的结构破坏。由此可见，选用含 Fe 的淋洗剂可缓解淋洗对团聚体的破坏作用，维持土壤原有结构，有利于修复后土壤的再利用。

表 2 淋洗前后土壤水稳性团聚体上的粒径分布

Table 2 Particle size distribution of soil water-stable aggregates before and after washing

项目	淋洗剂	d_{WMWD}/mm	粒径/%		
			0.25～2.00 mm	0.05～<0.25 mm	<0.05 mm
淋洗前	—	0.59	47.50	37.05	15.45
淋洗后	去离子水	0.39	28.76	42.81	28.43
	EDTA	0.13	4.74	51.17	44.59
	柠檬酸	0.11	3.51	44.87	51.62
	$FeCl_3$	0.30	20.32	50.41	29.27

为了进一步了解不同粒径团聚体对重金属的解吸特征，选取 Elovich 模型、双常数模型和一级动力学模型[37]对土壤-溶液界面重金属的解吸过程进行拟合，结果如表 3 所示。可以看出，Elovich 模型和双常数模型都能较好地拟合 3 种化学淋洗剂对不同粒径团聚体上 Pb 和 Cd 的解吸过程，表明 Pb 和 Cd 在不同粒径土壤团聚体中的解吸行为均为非均相扩散。团聚体在淋洗过程中解体，可能会使原有的相界面数量增多从而改变重金属的解吸进程，影响重金属由土壤固相表面向淋洗剂液相转移的效率。一级动力学方程拟合效果较差，说明污染土壤中 Pb 和 Cd 的淋洗过程主要由扩散因子控制，而不是由反应速率控制。从图 4 可以发现，小粒径团聚体上 Pb 的初始淋出量更高，这可能跟小粒径团聚体上重金属富集含量更高有关。淋洗过程中土壤的重金属先是与淋洗剂反应而被解吸，解吸后再由土壤固相表面迁移至液相中。通常，第一个过程主要是静电吸附态重金属的解吸；第二个过程是专性吸附态重金属的解吸[38]。相比于 EDTA 和 $FeCl_3$，柠檬酸对 Pb 和 Cd 的淋洗效果较差，可能的原因是其对重金属的螯合作用弱于 EDTA[39]，形成的重金属螯合物稳定性较差。其次，淋洗过程中团聚体的解体使团聚体内部的矿物暴露出来，而螯合能力较差的柠檬酸没有将这些矿物洗脱进入液相，留在了形成的小团聚体表面，在一定程度大增加了团聚体对重金属的专性吸附位点数量。3 种淋洗剂对土壤团聚体及其重金属影响机制示意如图 5 所示。

表 3 土壤中不同粒径团聚体上 Pb 和 Cd 淋洗动力学参数

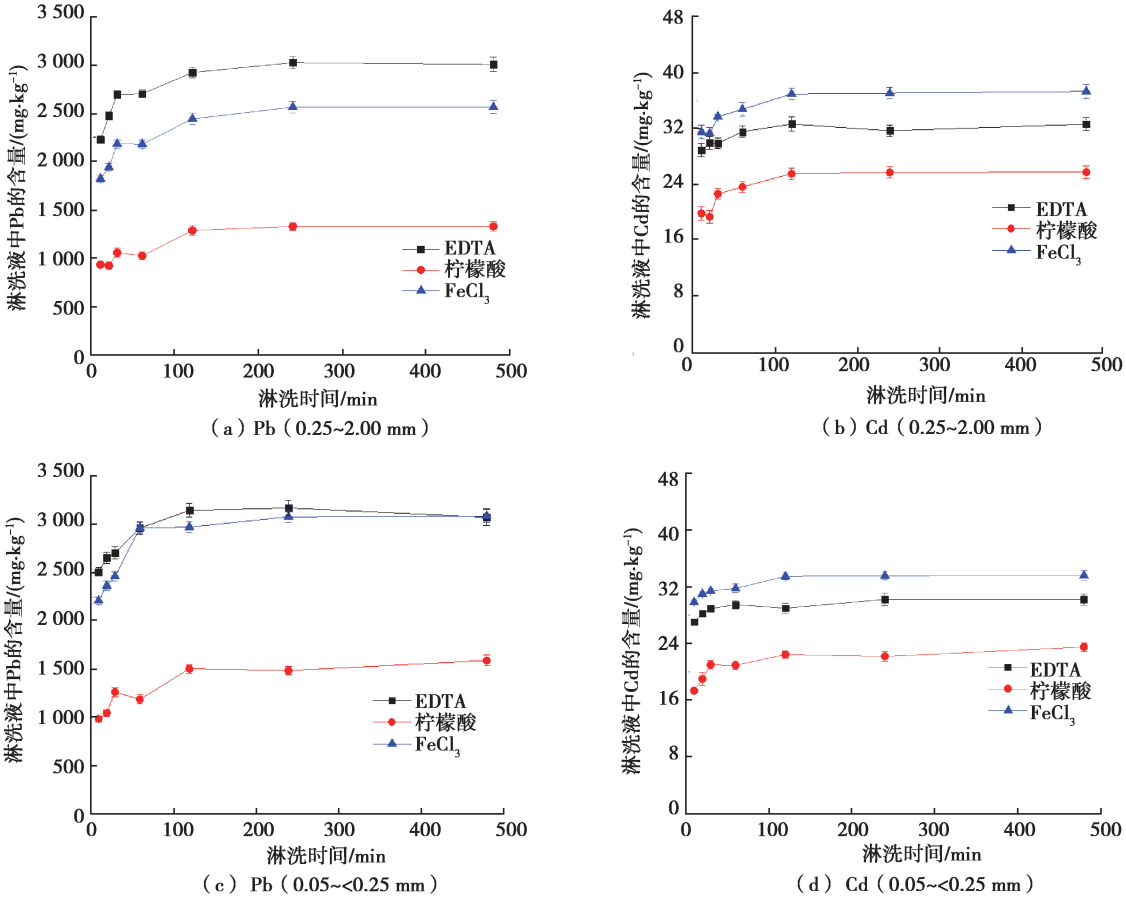
Table 3 Parameters of Pb and Cd washing kinetic equation from soil aggregates of different particle sizes

重金属	粒径	淋洗剂	Elovich 模型 $S=A+B\ln t$		双常数模型 $\ln S=A+B\ln t$		一级动力学方程 $\ln S=\ln S_{max}+Bt$	
			R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
Pb	0.25～2.00 mm	EDTA	0.871 3	0.356 6	0.853 3	0.063 1	0.447 0	0.047 7
		柠檬酸	0.852 0	0.193 1	0.837 2	0.077 0	0.431 8	0.056 0
		$FeCl_3$	0.882 7	0.320 2	0.870 6	0.066 2	0.486 1	0.051 3
	0.05～<0.25 mm	EDTA	0.909 2	0.295 8	0.898 2	0.048 8	0.500 4	0.042 1
		柠檬酸	0.951 3	0.165 6	0.946 8	0.057 6	0.624 2	0.059 6
		$FeCl_3$	0.800 0	0.563 6	0.778 3	0.099 9	0.370 5	0.065 5
	<0.05 mm	EDTA	0.917 2	0.273 6	0.917 2	0.036 8	0.409 4	0.051 1
		柠檬酸	0.960 3	0.195 3	0.963 7	0.051 6	0.584 4	0.059 8
		$FeCl_3$	0.834 0	0.576 6	0.806 3	0.098 8	0.380 7	0.067 8

续表 3

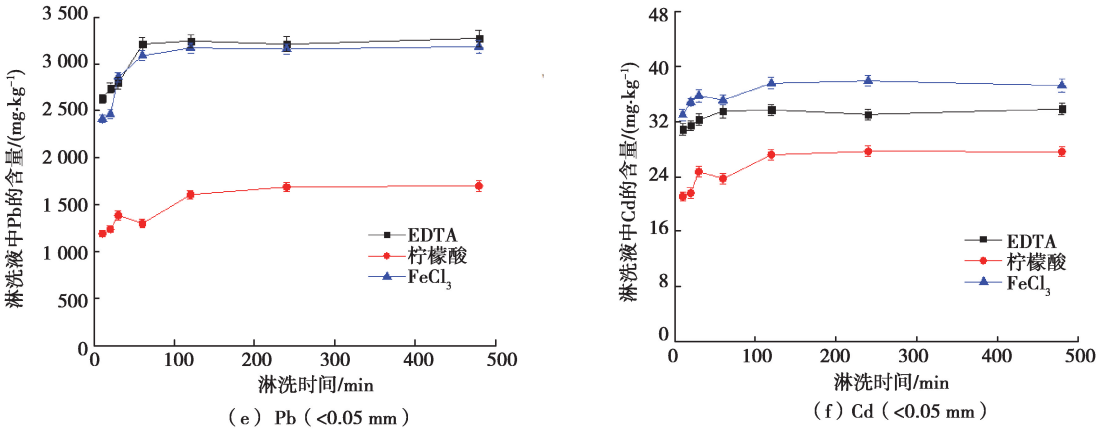
重金属	粒径	淋洗剂	Elovich 模型 $S=A+B\ln t$		双常数模型 $\ln S=A+B\ln t$		一级动力学方程 $\ln S=\ln S_{max}+Bt$	
			R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
Cd	0.25～2.00 mm	EDTA	0.939 5	0.324 9	0.939 5	0.011 1	0.625 8	0.010 7
		柠檬酸	0.897 2	0.405 6	0.895 0	0.019 1	0.522 2	0.015 8
		$FeCl_3$	0.892 7	0.577 7	0.891 5	0.018 0	0.539 6	0.014 4
	0.05～<0.25 mm	EDTA	0.898 6	0.578 9	0.897 9	0.018 5	0.542 4	0.015 3
		柠檬酸	0.922 2	0.823 7	0.918 7	0.035 9	0.563 4	0.032 4
		$FeCl_3$	0.909 3	0.892 1	0.906 3	0.026 0	0.559 2	0.021 9
	<0.05 mm	EDTA	0.917 6	0.578 9	0.897 9	0.018 5	0.542 4	0.015 3
		柠檬酸	0.941 5	0.871 1	0.909 6	0.034 7	0.601 4	0.031 2
		$FeCl_3$	0.921 3	0.913 1	0.916 4	0.024 1	0.574 2	0.023 8

注：A，B 为常数，S 为淋洗量，S_{max} 为平衡淋洗量；模型拟合度用相关系数（R^2）和标准误差（SE）来衡量，R^2 越大，SE 越小，该模型拟合越好。



（a）Pb（0.25~2.00 mm）　（b）Cd（0.25~2.00 mm）

（c）Pb（0.05~<0.25 mm）　（d）Cd（0.05~<0.25 mm）



（e）Pb（<0.05 mm）　（f）Cd（<0.05 mm）

图 4　淋洗剂对不同粒径土壤团聚体中 Pb 和 Cd 的淋洗动力学曲线

Fig. 4　Washing kinetics curves of Pb and Cd from soil aggregates with different particle sizes

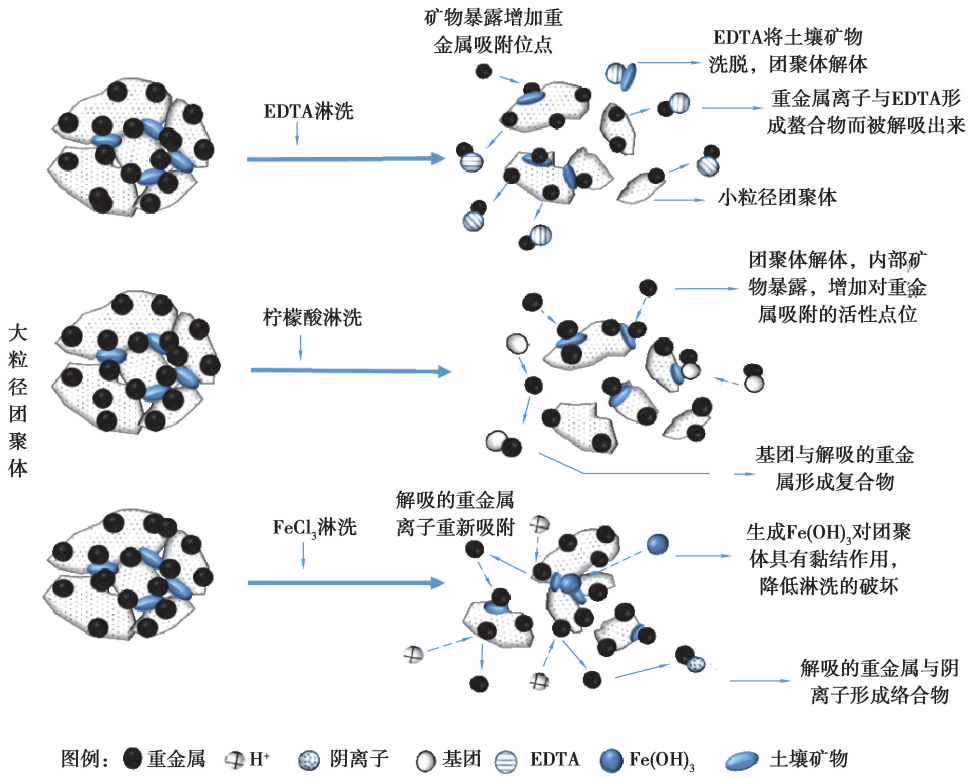


图 5　淋洗过程中影响团聚体结构变化的机制

Fig. 5　The mechanism influencing the structural changes of aggregates during wahing

在化学淋洗修复重金属污染土壤过程中，为了最大限度的保留土壤原有的功能以便安全再利用，应该尽可能多地去除重金属，同时保持土壤的团聚体结构。在本研究中，$FeCl_3$ 相比于 EDTA 和柠檬酸具有较好淋洗效果的同时，能够降低淋洗对水稳性团聚体的破坏，有利于保持土壤团粒结构，并且 $FeCl_3$ 作为土壤淋洗剂成本较低[40]，有利于在实际的修复工程中应用。

3　结　论

1）不同粒径土壤团聚体上 Pb 和 Cd 的分布存在差异，Pb 和 Cd 在 0.25～2.00 mm 团聚体上的含量比 0.05～<0.25 mm 和<0.05 mm 两个粒径上的小，且在粒径<0.05 mm 的团聚体上 Pb 和 Cd 具有最高的淋洗效率。

2）重金属在不同粒径团聚体上的赋存形态存在差异，相比于大粒径团聚体，小粒径团聚体上有效态重金

属含量所占比重更大。淋洗后小粒径团聚体上有效态 Pb 所占比例有一定的增加，因此需要关注淋洗后不同粒径团聚体上重金属潜在环境风险的变化。

3)化学淋洗剂会降低水稳性团聚体的 d_{WMWD}，对水稳性团聚体结构造成不同程度的破坏，但相比于 EDTA 和柠檬酸，$FeCl_3$ 对团聚体的破坏程度较小。$FeCl_3$ 中 Fe^{3+} 水解产生 $Fe(OH)_3$ 胶体对土壤颗粒有很强的胶结能力，从而一定程度上可以缓解淋洗过程对团聚体结构的破坏，因此从重金属的提取效率和对土壤结构稳定性影响考虑，$FeCl_3$ 淋洗更有利于对重金属土壤修复和再利用。

参考文献：

[1] Su S, Jiang L Q, Zhang W J. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: situation, impact and remediation techniques[J]. Environmental Skeptics & Critics, 2014, 3(2): 24-38.

[2] 蔡立群，齐鹏，张仁陟. 保护性耕作对麦-豆轮作条件下土壤团聚体组成及有机碳含量的影响[J]. 水土保持学报，2008，22(2)：141-145.
Cai L Q, Qi P, Zhang R Z. Effects of conservation tillage measures on soil aggregates stability and soil organic carbon in two sequence rotation system with spring wheat and field pea[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2008, 22(2): 141-145.(in Chinese)

[3] Deng A M, Wang L, Chen F, et al. Soil aggregate-associated heavy metals subjected to different types of land use in subtropical China[J]. Global Ecology and Conservation, 2018, 16: e00465. DOI:10.1016/j.gecco.2018.e00465.

[4] Arshad M A, Coen G M. Characterization of soil quality: physical and chemical criteria[J]. American Journal of Alternative Agriculture, 1992, 7(1/2): 25-31.

[5] Dexter A R. Advances in characterization of soil structure[J]. Soil and Tillage Research, 1988, 11(3/4): 199-238.

[6] Huang B, Li Z W, Li D Q, et al. Distribution characteristics of heavy metal(loid)s in aggregates of different size fractions along contaminated paddy soil profile[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(30): 23939-23952.

[7] Quenea K, Lamy I, Winterton P, et al. Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water[J]. Geoderma, 2009, 149(3/4): 217-223.

[8] Hou D Y, Al-Tabbaa A, Guthrie P, et al. Using a hybrid LCA method to evaluate the sustainability of sediment remediation at the London Olympic Park[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 83: 87-95.

[9] Jho E H, Im J, Yang K, et al. Changes in soil toxicity by phosphate-aided soil washing: effect of soil characteristics, chemical forms of arsenic, and cations in washing solutions[J]. Chemosphere, 2015, 119: 1399-1405.

[10] Zeng M, Liao B H, Lei M, et al. Arsenic removal from contaminated soil using phosphoric acid and phosphate[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(1): 75-79.

[11] Khaokaew S, Landrot G, Chaney R L, et al. Speciation and release kinetics of zinc in contaminated paddy soils[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(7): 3957-3963.

[12] Okkenhaug G, Zhu Y G, He J W, et al. Antimony (Sb) and arsenic (As) in Sb mining impacted paddy soil from Xikuangshan, China: differences in mechanisms controlling soil sequestration and uptake in rice[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(6): 3155-3162.

[13] 龚仓，徐殿斗，成杭新，等. 典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义[J]. 环境科学，2013，34(3)：1094-1100.
Gong C, Xu D D, Cheng H X, et al. Distribution characteristics and environmental significance of heavy metals in soil particle size fractions from tropical forests in China[J]. Environmental Science, 2013, 34(3): 1094-1100.(in Chinese)

[14] Guo X F, Zhao G H, Zhang G X, et al. Effect of mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid on bioavailability of residual heavy metals in soils and soil properties[J]. Chemosphere, 2018, 209: 776-782.

[15] Yu Z H, Zhang J B, Zhang C Z, et al. The coupling effects of soil organic matter and particle interaction forces on soil aggregate stability[J]. Soil and Tillage Research, 2017,174:251-260.

[16] Wang G Y, Zhang S R, Zhong Q M, et al. Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties[J]. Science of the Total Environment, 2018, 625: 1021-1029.

[17] Lei K, Giubilato E, Critto A, et al. Contamination and human health risk of lead in soils around lead/zinc smelting areas in China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(13): 13128-13136.

[18] Makino T, Takano H, Kamiya T, et al. Restoration of cadmium-contaminated paddy soils by washing with ferric chloride: Cd extraction mechanism and bench-scale verification[J]. Chemosphere, 2008, 70(6): 1035-1043.

[19] Huang B, Li Z W, Huang J Q, et al. Aging effect on the leaching behavior of heavy metals (Cu, Zn, and Cd) in red paddy soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(15): 11467-11477.

[20] Lu A X, Zhang S Z, Shan X Q. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils[J]. Geoderma, 2004, 125(3/4):

225-234.

[21] 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，2000：146-213.
Lu R K. Soil argrochemistry analysis protocoes[M]. Beijing：China Agriculture Scientech Press，2000：146-213.(in Chinese)

[22] EPA U. Method 3052 Microwave assisted acid digestion of sediments，sludges，soils，and oils[S]. [S.l.]：Washington D C US Environmental Agency，1996.

[23] Pueyo M，Mateu J，Rigol A，et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils[J]. Environmental Pollution，2008，152(2)：330-341.

[24] Liao X Y，Li Y，Yan X L. Removal of heavy metals and arsenic from a co-contaminated soil by sieving combined with washing process[J]. Journal of Environmental Sciences，2016，41：202-210.

[25] Boente C，Sierra C，Rodríguez-Valdés E，et al. Soil washing optimization by means of attributive analysis：case study for the removal of potentially toxic elements from soil contaminated with pyrite ash[J]. Journal of Cleaner Production，2017，142：2693-2699.

[26] Wang H H，Li L Q，Wu X M，et al. Distribution of Cu and Pb in particle size fractions of urban soils from different city zones of Nanjing，China[J]. Journal of environmental sciences (China)，2006，18(3)：482-487.

[27] Wang X S，Qin Y，Chen Y K. Heavy meals in urban roadside soils，part 1：effect of particle size fractions on heavy metals partitioning[J]. Environmental Geology，2006，50(7)：1061-1066.

[28] Li Z W，Huang B，Huang J Q，et al. Influence of removal of organic matter and iron and manganese oxides on cadmium adsorption by red paddy soil aggregates[J]. RSC Advances，2015，5(110)：90588-90595.

[29] Finzgar N，Jez E，Voglar D，et al. Spatial distribution of metal contamination before and after remediation in the Meza Valley，Slovenia[J]. Geoderma，2014，217/218：135-143.

[30] 向玥皎，刘阳生. 柠檬酸、草酸对污染土壤中铅锌的静态浸提实验研究[J]. 环境工程，2015，33(9)：153-157，30.
Xiang Y J，Liu Y S. Remediation of heavy metals(Pb，Zn) contaminated soil with citric acid and oxalic acid[J]. Environmental Engineering，2015，33(9)：153-157，30.(in Chinese)

[31] Guo X F，Wei Z B，Wu Q T，et al. Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability：Field experiments[J]. Chemosphere，2016，147：412-419.

[32] Chen C L，Tian T，Wang M K，et al. Release of Pb in soils washed with various extractants[J]. Geoderma，2016，275：74-81.

[33] Barthès B，Roose E. Aggregate stability as an indicator of soil susceptibility to runoff and erosion；validation at several levels[J]. Catena，2002，47(2)：133-149.

[34] Angers D A，Recous S，Aita C. Fate of carbon and nitrogen in water-stable aggregates during decomposition of $^{13}C^{15}N$-labelled wheat straw in situ[J]. European Journal of Soil Science，1997，48(2)：295-300.

[35] 赵友朋，孟苗婧，张金池，等. 不同林地类型土壤团聚体稳定性与铁铝氧化物的关系[J]. 水土保持通报，2018，38(4)：75-81，86.
Zhao Y P，Meng M J，Zhang J C，et al. Relationship between soil aggregate stability and different forms of Fe and Al oxides in different forest types[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation，2018，38(4)：75-81，86. (in Chinese)

[36] Komárek M，Tlustoš P，Száková J，et al. The role of Fe- and Mn-oxides during EDTA-enhanced phytoextraction of heavy metals[J]. Plant Soil and Environment，2007，53(5)：216-224.

[37] 许端平，李晓波，孙璐. 有机酸对土壤中 Pb 和 Cd 淋洗动力学特征及去除机理[J]. 安全与环境学报，2015，15(3)：261-266.
Xu D P，Li X B，Sun L. Washing kinetics and mechanism of removing Pb and Cd from the contaminated soil with the organic acids[J]. Journal of Safety and Environment，2015，15(3)：261-266.(in Chinese)

[38] 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 G L，Zhou Q X. Comparison on desorptive behavior of cadmium in phaeozem and burozem[J]. Environmental Science，2006，27(5)：1013-1019.(in Chinese)

[39] 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 L S，Lyu H H，Su C C，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.(in Chinese)

[40] Makino T，Maejima Y，Akahane I，et al. A practical soil washing method for use in a Cd-contaminated paddy field，with simple on-site wastewater treatment[J]. Geoderma，2016，270：3-9.

（编辑 郑 洁）