吉 林 大 学 学 报 (理 学 版 )

Journal of Jilin University (Science Edition)

doi： 10. 13413/j. cnki. jdxblxb. 2018 03. 47

不同复合萃取剂对砷污染土壤修复效果的对比

邓天天1，鲁 松2，段海煦1，郭珍珍1，吴 烨1

(1.河南工程学院资源与环境学院，郑州451191； 2.吉林大学环境与资源学院，长春130012)

摘要：以砷污染土壤为研究对象，用化学萃取法中的批量振荡实验法，分别考察5种萃取剂 的单一及复合作用效果，得到砷污染土壤的最佳萃取剂优化组合方式，并通过动力学特征实 验考察萃取过程中的速率控制步骤和因素 结果表明：单一萃取剂对土壤中砷的去除效果依 次为草酸(OX)>NaOH>乙二胺四乙酸(EDTA)>KH2PO4>柠檬酸；2种复合萃取剂除砷 率最高的组合为EDTA + OX,优化实验条件为*m(土)* ***：*** *V*(溶液)=1 : 8,振荡萃取8 h,除 砷率达855％； 适当的组合萃取剂高于单一萃取剂的除砷效果 3种和2 种萃取剂复合的作 用效果无明显差别；不同复合萃取剂的动力学过程可用准二级方程描述***(p****<****0.*** 01),推测萃 取过程主要受化学反应机理的控制，反应涉及萃取剂与砷化物之间的电子共用或电子转移 关键词：砷污染； 土壤修复； 复合萃取剂； 动力学特征 中图分类号：X53 文献标志码：A 文章编号：1671-5489(2018)03-0747-08

Comparison of Remediation Effects for Different  
Compound ExtractanSs on Arsenic-Contaminated Soil

DENG Tiantian1 , LU Song2, DUAN Haixu1 , GUO Zhenzhen1, WU Ye1

(1. ***College of Resource and Environment, Henan University of Engineering , Zhengzhou*** 451191, ***China ；***

2. ***College of Environment and Resourcss , Jilin University , Changchun*** 130012, ***China)***

Abstract: Taking the arsenic-contaminated soil as the research object, the single and compound effects of 5 extractants were investigated by the batch oscillation of chemical extraction method . The

optimum combination method of the best extractant in arsenic-contaminated soil was obtained, and therate-determiningstepsandfactorsintheextraction process wereinvestigated by the dynamic characteristicexperiment．Theresultsshowthattheremovale**f**ectofsingleextractiononarsenicin soil is oxalic acid(OX)>NaOH>ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)>KH2PO4>citricacid． ThecombinationofEDTAandOXcanachievethehighestarsenicremovalratewith85 5％ under the optimized experiment conditions of *m* ( soil) : *V* ***(***water) = 1：8, and oscillation time at 8 h. The appropriatetwo-twocombinationofextractantforarsenic-contaminatedsoilcanachieveabe**t**ere**f**ect than single．There is no obvious di**f**erencein the e**f**ect ofthe combination ofthree and two extractants. The dynamic process of different compound extractants can be described by the quasi second-order equation. It is speculated that the extraction process is mainly controlled by the chemical reaction mechanism, and the reaction involves electron sharing or electron transfer between the extractantandthearseniccompound．

Key words： arsenic pollution； soil remediation； compound extractant； kinetic characteristics

收稿日期：2017-06-13.

作者简介：邓天天（1987—）,女*,*汉族，博士研究生*,*讲师*,*从事土壤及地下水污染修复的研究，E-mail： 280233394@qq. com. 基金项目 ：河南省科技计划项目（批准号 ：172102310245 ）.

目前，由于含砷农药、化肥和杀虫剂的大量使用以及有色金属的冶炼等，使许多地区的土壤都受 到不同程度的砷污染.Singh等E研究表明，污染较重的波兰下西里西亚省地表土壤中砷的质量比高 达18 100 mg/kg；文献［2］研究表明*,*欧洲大部分污染地区表层土壤中的砷均超标，大部分砷来源于冶 金和采矿工业；丁振华等⑶对我国黄浦江流域周围表层土壤进行研究的结果表明，各江段均受到不同 程度的砷污染， 且土壤中砷的质量比随区域地形变化呈一定的分布特征［4－5］. 砷污染土壤的治理技术 主要有电动修复技术、化学淋洗或萃取修复处理技术、污染土壤气相抽提修复技术、生物修复技术 等［6］. 邱延省等［7］通过对几种常用的土壤修复技术进行对比研究表明， 震荡萃取技术具有去除污染物 效果好、操作简单等优点；Alam等聞用K3PO4对轻度污染的土壤进行萃取，40 °C时除砷率可达 60% ； Seok-Young等⑷以乙二胺四乙酸（EDTA）、NaOH、柠檬酸为萃取剂*，*在超临界的条件下研究 了萃取剂对砷的去除效果； 曾敏等［10］采用多种类型的萃取剂对砷污染的土壤进行萃取， 结果表明， HC1,HC1O4,NH4HCO3和柠檬酸等对土壤中砷的萃取效果较差；丁琮等［11］对比了相同浓度的 KH2PO4和H3PO4的萃取效果*，*除砷率为75. 7%〜88. 4%，由于KH2PO4远小于H3PO4对土壤酸 化的影响， 因此可作为环境友好性质的萃取剂．化学萃取技术的核心是萃取剂的选择及萃取条件的优 化．目前的研究多侧重于单一萃取剂的适用性和萃取效率， 而对多种复合萃取以及复合萃取过程中主 导反应机理的探讨很少．本文通过室内批量实验筛选出对砷污染土壤具有良好处理效果的复合型萃取 剂， 研究不同土液比和振荡时间等因素对除砷效果的影响， 探索萃取过程中的反应速率控制因素， 为 砷污染土壤的修复提供理论指导．

**1**材料与方法

**1. 1**供试土壤

供试土壤取自华北平原某地区0〜20 cm表层土，土壤取回后置于玻璃板上，铺成薄层.风干后经 捣碎、过筛后于干燥处备用.将50 mL质量浓度为1.0 g/L的亚砷酸钠溶液加入500 g已风干的原始 土壤中模拟配制污染土壤，搅拌均匀后静置12 h，原始土壤与模拟土壤的理化性质列于表1.

表 1 原始土壤与模拟土壤理化性质对比

Table 1 Comparison of physicochemical properties of original soil and simulated soil

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 土壤 | pH | 含水率/% | 有机质/% | CEC\*/(cmo1 - kg | C1) As/(mg • kg-1) |
| 原始土壤 | 6 41 | 25 56 | 8 23 | 1845 | 12 |
| 模拟土壤 | 6 32 | 5. 89 | 6 35 | 2038 | 100 00±5 |

＊CEC 为土壤阳离子交换量

1.2仪器与试剂

868型pH计（美国奥立龙公司）；CS101型电热鼓风干燥箱（重庆四达仪器有限公司恒达仪器厂）； ZD-85型恒温振荡器（金坛市宏华仪器厂）；JA1003N型天平（上海精密科学仪器有限公司）；PF6-1型 非色散原子荧光光度计（北京普析通用仪器有限公司）.NaAsO2 • 12H2O、硫脲、氢氧化钠、硼氢化钾 和抗坏血酸等均为国产分析纯试剂 相关萃取剂列于表2

表 **2** 萃取剂种类及基本性质

**Table 2 Types and basic properties of extractants**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 淋洗剂类型 | 名称 | 分子式 | 相对分子质量 | 配体结构 |
| 螯合剂 | EDTA | C10H12N2O8 | 292 24 | 六齿配体 |
|  | 草酸（OX） | C2H2O4 | 90 04 | 二齿配体 |
|  | 柠檬酸 | C6H8O7 | 192 14 | 四齿配体 |
| 酸式盐 | 磷酸二氢钾 | KH2PO4 | 136 09 | 四齿配体 |
| 碱 | 氢氧化钠 | NaOH | 39 996 | 无 |

**1.3**萃取实验

131 不同单一萃取剂对砷污染土壤的去除 分别将过100 目筛的土样5 0g 置于5 个聚四氟乙烯

塑料瓶中，依次加入20 mL浓度均为0.1 mol/L的萃取剂：草酸（OX）,EDTA,KH2PO4,NaOH和柠 檬酸.在25 C条件下*,*以220 r/min振荡4 h,静置后取上清液过滤*,*待测.

1.3.2不同土液比对两种萃取剂复合作用的除砷实验 取7份土样，每份5.0g置于聚四氟乙烯塑料 瓶中*,*分别按一定的土液比加入复合萃取剂（EDTA + NaOH, EDTA + OX, EDTA +柠檬酸*,*EDTA + KH2PO4,OX+ KH2PO4,OX+柠檬酸，柠檬酸 + KH2PO4）,在 25 C 条件下*,*以 220 r/min 振荡 4 h, 静置后取上清液过滤*,*待测.两两复合萃取剂中每种萃取剂的体积相同，*观*（土）： *V*（液）=1 : 2,1 : 4, 1 ： 6,1： 8,1：10.

1.3.3不同振荡时间对两种萃取剂复合作用的除砷实验 分别将7份土样5. 0 g和40 mL两两复合 萃取剂置于聚四氟乙烯塑料瓶中*,*在25 C条件下*,*以220 r/min振荡一定时间*,*静置后取上清液过 滤，待测 两两复合萃取剂中每种萃取剂的体积相同，振荡时间分别为1 2，4 8 16h

1.3.4不同土液比对3种萃取剂复合作用的除砷实验 分别取4份土样，每份5.0g置于聚四氟乙烯 塑料瓶中*,*加入一定体积的三三复合萃取剂（EDTA + OX +柠檬酸*,*EDTA+OX + KH2PO4, EDTA +柠檬酸+ KH2PO4, OX+柠檬酸+ KH2PO4）,在25 C条件下*,*以220 r/min振荡4 h,静置后取上 清液过滤*,*待测.三三复合萃取剂中每种萃取剂的体积相同，*观*（土） : *V*（液）=1 : 2,1 : 4,1 : 6,1 : 8, 1：10

1.3.5不同振荡时间对3种萃取剂复合作用的除砷实验 分别将4份土样5. 0 g和40 mL三三复合 萃取剂置于聚四氯乙烯塑料瓶中*,*在25 C条件下*,*以220 r/min振荡一定时间*,*静置后取上清液过 滤，待测 三三复合萃取剂中每种萃取剂的体积相同，振荡时间分别为1 2，4 8 16h

**1.4**两种萃取剂复合的萃取动力学实验

取8份土样各5. 0g置于聚四氟乙烯塑料瓶中，分别加入20 mL的EDTA + NaOH, EDTA + OX, EDTA + 柠檬酸*,*EDTA + KH2PO4, OX+ KH2PO4, OX+柠檬酸*,*柠檬酸 + KH2PO4,每组中 加入两种萃取剂的体积比为1,浓度均为0. 1 mol/L,并加入相同体积的超纯水做对照实验.在25 C 条件下*,*以220 r/min分别振荡5,10,20,40,60,120,240,360,480 min,静置后取上清液，过滤.

萃取量的表达式［12］*为q,=V/m,*其中：*qL*表示不同时刻萃取出砷的量（mg/kg） ; *p*表示溶液中上 清液的质量浓度（mg/L）； *V*表示溶液的体积（L）； *m*表示萃取土样的总质量（kg）.萃取率的表达式为 萃取率=（萃取出砷的质量/ 土样中砷的质量）X 100%.

萃取实验结果分别采用以下3 种动力学方程进行拟合分析［13］：

1） Elovich方程：*qL* ***=*** *a****+****b\****n*** *t.*其中*:a*为初始淋洗速率（mg/（g • min）） ； *b*为Elovich方程中的 参数；*t*为反应时间（mm）.该模型适用于描述化学吸附过程动力学.

2） 双常数方程：ln *q* = ln *a* + *b*ln *t.*其中：*a*和*b*均为双常数速率方程中的参数；*t*为反应时间 （min） 该模型适用于相对复杂的含氧酸根和重金属的吸附解吸动力学过程

3） 准二级方程：*t/q*z=1/*a*92）+*t/q*e.其中：*沧*为二级萃取速率常数（mg/（L・ s））, *q*e为饱和吸附 量（mg/g）.该模型适用于解释多重吸附机理的复合效应.

**1.5**分析测定方法

参考文献［14］测定土壤的理化性质：用称重法测定含水率；用玻璃电极法测定pH值；用乙酸铵 交换法测定阳离子交换量； 用原子荧光光度计测定土壤中砷的含量； 用重铬酸钾氧化法测定有机质含 量 每组实验均做3 组平行, 结果取平均值

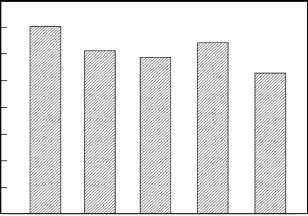
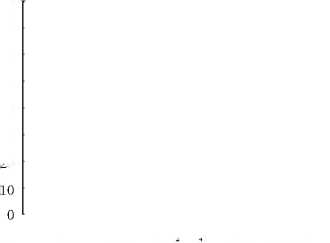
**1.6**数据处理方法

用Excel和Origin进行数据统计和图形处理.

**2** 结果与讨论

1. 不同单一萃取剂对砷污染土壤中砷的去除效果

图1 为单一萃取剂对土壤中砷的去除效果比较 由图1 可见, 单一萃取剂对土壤中砷的去除率依 次为OX〉NaOH〉EDTA〉KH2PO4〉柠檬酸.当土壤中共存不同种类的阴离子时*,*土壤胶体对阴离 子的吸附顺序为：F-1〉草酸根〉柠檬酸根〉磷酸根〉砷酸根〉硅酸根［15］,因此向土壤中添加草酸、柠檬酸和磷酸二氢钾后，在土壤胶体双电层的扩散 层中易与砷酸根争夺吸附位，促进了砷酸根的解 吸．此外，草酸和柠檬 酸 中 的 部分 有机 配体 还 可 与 土壤解吸出的砷形成配合物，促使反应向右进行增 加砷的解吸量［16］．

土壤中的砷主要通过阴离子交换机制被专性吸 附,氢氧化钠属于强碱，土壤体系的pH值升高使 分子态 H3AsO3 的解离度增加， 从而有利于砷的解 吸.EDTA是一种人工螯合剂*,*可以与砷形成稳定 的螯合物*,*加快土壤中砷的解吸〔词.KH2PO4属于 弱酸性盐， 振荡过程中在土壤内发生酸解反应产生 的PO汀可与AsO汀发生交换和竞争吸附而使砷从土壤中被置换出来.由实验结果可知*,*单一萃取剂均 对100 mg/kg的砷污染土壤有一定的修复效果，但无法达到国家土壤质量三级标准：18］的相关规定.

OX EDTA KH2PO4 NaOH 柠檬酸

图1单一萃取剂对土壤中砷的去除效果比较

Fig. 1 Comparison of removal effect of arsenic

in soil by single extractants

o o o o o o O

8 7 6 5 4 3 2 褂蝶-.Y 二&

1. 不同土液比对两两复合萃取剂除砷效果的影响

图2为不同土液比对两两复合萃取剂除砷效果对比．由图2可见,7组复合萃取剂对土壤中砷的 萃取效果均随土液比的增加呈上升趋势, 当土液比为1:8时, 各组合均达到最佳萃取效果．当土液比 为1:2时, 萃取效果相对较差, 主要原因为萃取剂用量较小时, 仅浸湿土壤而无法进入孔隙将砷元素 去除, 在一定程度上减弱了除砷效果［19］．随着土液比的减小, 参与反应的萃取剂相对越多, 土壤颗粒 与萃取剂间有更大的接触面积, 萃取剂能与土壤颗粒孔隙中的砷发生作用, 使对砷的去除率增高．当 土液比为1 ： 4时*,*EDTA和草酸复合均比各自单独作用于土壤时的萃取效果好，分别提高了 17. 24%

和8. 44% ,草酸呈酸性*,*可促进EDTA中羧基脱氢，增强了对砷的去除效果.当土液比小于1 : 4时, EDTA和柠檬酸复合的萃取率低于EDTA和草酸复合的萃取率，这是因为有机酸的配体对土壤中砷 的解吸有较大作用, 配合物稳定性的强弱决定了配位体与砷配合能力的大小；配合物与土壤表面实际 的亲和力大小决定了解吸量的大小［20］, 因此两两复合萃取剂的萃取效果不同．

在上述组合中，除EDTA+柠檬酸外*,*其他复合萃取剂的除砷结果均满足国家三级土壤质量标准 中有关砷含量的规定．

1. 不同振荡时间对两两复合萃取剂除砷效果的影响

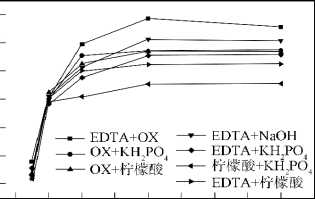
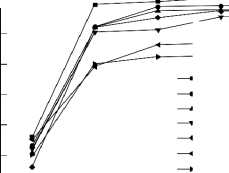
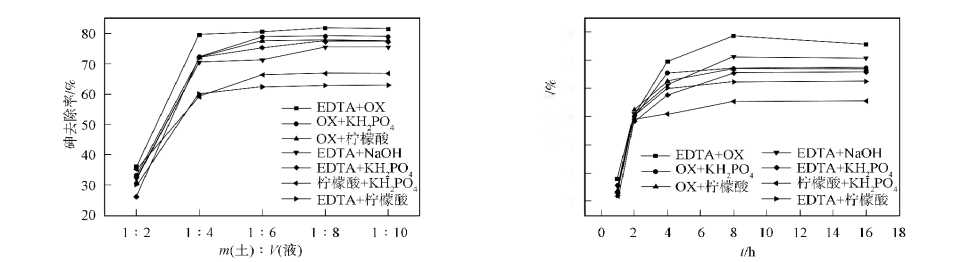
图3为不同振荡时间对两两萃取剂复合除砷效果对比.由图3可见，复合萃取剂加入土壤后的8h 内大部分反应均已完成*,*土壤中砷的去除效率分别达85. 5% (EDTA+OX),80. 6 % (EDTA+NaOH), 772%(OX+KH2PO4),766% (OX+ 柠檬酸), 756% (EDTA+KH2PO4),724% (EDTA+ 柠檬酸),65. 5%(柠檬酸+ KH2PO4). 8 h后反应基本进入平衡阶段，砷的去除率趋于稳定.萃取剂加入土壤后，在土壤中发生酸化作用、吸附竞争作用、螯合作用、配合作用和离子交换作用等物理化学 反应，大部分物理化学作用是一个快速发生反应的过程〔21 ,因此8 h即可达到反应平衡.之后，复合 萃取剂中的配体与胶体表面羟基吸附点位缓慢产生竞争吸附作用， 被该专性吸附点位吸附的砷阴离子 团发生缓慢解吸[22]

图2 不同土液比对两两复合萃取剂除砷效果对比

Fig. 2 Comparison of different proportions of soil and

water on removal effect of arsenic wth two-two

图3 不同振荡时间对两两复合萃取剂除砷效果对比

Fig. 3 Comparison of different oscillation time on removal effectofarsenicwithtwo-twocompoundextractants

o o o o o o O

9 8 7 6 5 4 3 r篋来罐

**compoundextractants**

EDTA+OX复合萃取剂振荡16 h比8 h砷的去除率低*,*可能是因为萃取剂吸附置换出的砷又被 土壤中与官能团或配位体有竞争作用的某些物质重新吸附回土壤中所致[23] KH2PO4 和柠檬酸复合 时除砷效率较低*,*主要是因为KH2PO4呈弱酸性*,*柠檬酸在该环境下的配合能力较差，形成的五元螯 环立体配位结构不稳定， 因此除砷效果相对较差[24]

**2**.**4**不同土液比对三三复合萃取剂除砷效果的影响

图4为不同土液比对三三复合萃取剂除砷效果对比 由图4可见, 3种萃取剂复合比两种萃取剂 复合作用时对土壤中砷的去除效果并未显著提高.EDTA+OX+柠檬酸比EDTA+OX+KH2PO4的 除砷率低*,*这是由于0X和柠檬酸均属于有机酸*,*与EDTA复合时使EDTA质子化进而引起EDTA 结构发生变化*,*使其螯合能力下降所致C25]. EDTA+OX+柠檬酸比EDTA+柠檬酸+ KH2P0』的除 砷率高，这是由于柠檬酸和KH2PO4的单一萃取效果均低于草酸，两组复合萃取剂中前者由于在酸性 环境下柠檬酸发挥的作用较弱*,*对砷去除起主要作用的是EDTA和0X,后者中柠檬酸和KH2PO4的 配位体无竞争优势.0X+柠檬酸+ KH2PO4的除砷率较低*,*主要由于柠檬酸在发生配位作用时受pH 值的影响较强[26],强酸环境下生成配合物的能力减弱，从而使除砷率较低，因此对0X+柠檬酸十 KH2PO4萃取效果影响显著的是0X的配合作用以及反应生成配合物的稳定性.综上*,*3种不同萃取 剂进行复合后对砷的去除效率未显著提高

**2 5** 不同振荡时间对三三复合萃取剂除砷效果的影响 图5为不同振荡时间对三三复合萃取剂除砷效果对比 由图5可见, 不同萃取组合在振荡时间为

8 h时均达到最佳的萃取效果，总除砷效率随振荡时间的延长呈增加趋势，但增长速率减小.萃取效果

与两两复合萃取效果趋势无明显差异

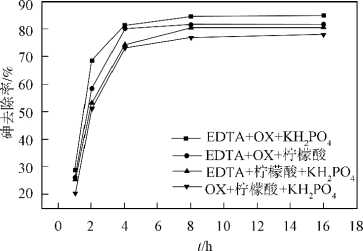
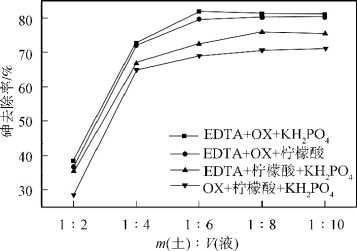


图 4 不同土液比对三三复合萃取剂除砷效果对比

Fig. 4 Comparison of different proportions of soil and

Fig.5 Comparion ofdiferentocilationtimeon removalefect of arenic with three－three

图 5 不同振荡时间对三三复合萃取剂除砷效果对比

**water on removal effect of arsenic with**

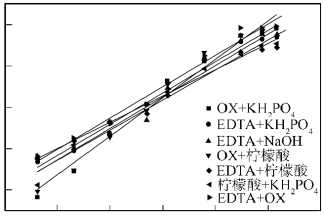
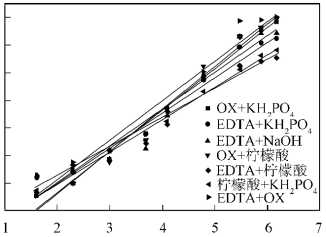
**three three compound extractants compound extractants**

EDTA+OX+KH2PO4在土液比为1 : 6,振荡萃取时间为8 h的除砷率最高*,*为85. 26%.由 图3和图5可见, 萃取时间不是化学萃取技术的主要影响因素[27] 在萃取过程中采用一个合适的萃取 时间, 即可达到较好的萃取率 综上, 在相同的振荡时间条件下,3 种和两种萃取剂复合的除砷效果无 明显变化, 且3 种萃取剂复合增加了实验操作的复杂性, 故不宜采用

**2 6** 两种萃取剂复合的萃取动力学特征

图6为不同复合萃取剂对砷的萃取曲线.由图6可见，7组萃取剂在振荡约8h时达到吸附解吸平 衡*,*超纯水对砷的去除率在5 min内即达到平衡.用Elovich方程、双常数方程与准二级方程对两两复 合萃取剂的萃取结果进行拟合[28],拟合结果分别如图7〜图9所示，其动力学方程的相关系数列于 表3.由表3可见，准二级动力学方程对复合萃取剂作用下土壤中砷的萃取拟合效果较好，*R2*值在

3种类型的方程中最高*,*均大于0.99,且*p＜****001****.*表明萃取过程主要以化学反应为基础，萃取速率受 萃取剂与砷的各种化学反应控制〔29〕.*怂*值的顺序依次为EDTA +柠檬酸＞KH2PO4 +柠檬酸＞ EDTA+KH2PO4〉EDTA + NaOH〉EDTA+OX〉OX + KH2PO4＞OX+ 柠檬酸.EDTA+ 柠檬酸 的速率常数最大, 但该组合对砷的萃取率并非最高, 表明萃取速率快的复合萃取剂不一定能达到最好 的萃取效果, 这与萃取剂和砷配合物的稳定常数有关［30］．不同萃取剂对砷的萃取速率均由快到慢, 但 与酸碱作为萃取剂相比, 螯合剂与砷反应达到吸附-解吸平衡的时间更长, 这是由于反应形成螯合物需 要更高的活化能所致．



80

70

& 60 矗50 執。 樂30

20

10

―一超纯水 -^ox+kh2po4 —edta+kh,po4 -^― EDTA+NaOH —OX+柠檬酸 T—EDTA+柠檬酸 t—柠檬酸+KH.PO. -^EDTA+OX

Q 1 1 1 1 1 1—

0 100 200 300 400 500

Z/min

80

70

60

50

40

30

20

10

In *I*

图**6** 不同复合萃取剂对砷的萃取曲线

Fig. 6 Extraction curves of arsenic by different

compound extractants

4.4

4.0

? 3.6 乙

2.8

1 2 3 4 5 6 7

In *I*

| - | |
| --- | --- |
|  | ^^^^ox+i<h2po4 |
| ■ \* | • edta+kh2po4  ▲ EDTA+NaOH |
|  | ▼ OX+柠檬酸 |
| *-产* | ♦ EDTA+柠檬酸  ＜柠檬酸+KH,P |
| -f | ►EDTA+OX  iiii |

图7 Elovich方程拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of Elovich equation

8

7

6

0 100 200 300 400 500

//min

图**8**双常数方程拟合曲线

图**9**准二级方程拟合曲线

**Fig.8 Fitingcurveso double**-**constantequation**

**Fig.9 Fitingcurveso quasi**-**second**-**orderequation**

表3 砷解吸动力学方程的相关参数

Table 3 Related parameters of desorption kinetic equations of arsenic

Elovich方程 双常数方程 准二级方程

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ***R2*** | ***a*** | ***b*** | *R*2 | ***a*** | ***b*** | *R*2 | ***k2*** | ***—*** |
| EDTA+OX | 09503 | 72613 | 14304 | 0．9822 | 13459 | 03018 | 09933 | 3284 | 86．206 |
| OX+KH2PO4 | 09851 | 13．695 | 15031 | 0．9789 | 9129 | 03696 | 09967 | 2989 | 84．033 |
| EDTA+NaOH | 09340 | 69166 | 13393 | 0．9596 | 12587 | 03009 | 09930 | 3511 | 80．646 |
| OX+柠檬酸 | 09748 | 14．771 | 15356 | 0．9807 | 9088 | 03712 | 09964 | 2828 | 85．470 |
| EDTA+KH2PO4 | 09642 | 47475 | 12680 | 0．9793 | 12837 | 02943 | 09965 | 4154 | 76．923 |
| EDTA +柠檬酸 | 09567 | 15496 | 10575 | 0．9720 | 14685 | 02549 | 09969 | 5892 | 68．493 |
| KH2PO4 +柠檬酸 | 09884 | 27340 | 11478 | 0．9777 | 12268 | 02910 | 09962 | 4579 | 71．429 |

本文以砷为污染因子代表, 分别采用单一、两种与3 种萃取剂复合对砷污染的土壤在实验室内进 行振荡萃取, 研究土壤中砷最佳去除效果的萃取条件, 比较两种与3 种萃取剂复合的萃取液对砷的萃 取率, 以及在萃取过程中发生的动力学反应特征, 得到如下结论：

1. 复合萃取剂对砷污染土壤的萃取效果优于单一萃取剂，除EDTA+柠檬酸外*,*其他6组两两复 合萃取液在土液比为1 : 8,振荡时间为8 h条件下的除砷效果均满足国家土壤质量三级标准中有关砷 限量的规定.最佳萃取效果的组合为EDTA+OX的复合萃取液在土液比为1 : 8、振荡萃取8h,其萃 取率可达855%， 三三与两两复合萃取剂的除砷效果相近
2. 萃取动力学表明：准二级动力学方程对复合萃取效果描述较好， 准二级动力学的萃取过程以化 学反应为基础， 因此萃取速率主要受萃取剂与砷的化学反应控制

参考文献

[1 ] Singh R, Singh S, Parihar P, et al. Arsenic Contamination, Consequences and Remediation Techniques：

A Review [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2014, 112 : 247-270.

[2 ] Nrigau J O, Pacyna J M. Quantitative Assessment of World Wide Contamination of Air Water and Soils by Trace Metals [J]. Nature, 1988, 333 : 134-139.

1. 丁振华，贾洪武，刘彩娥，等 黄浦江沉积物重金属的污染及评价 [J] 环境科学与技术，2006，29(2)： 64-66 (DING Zhenhua, JIA Hongwu, LIU Cai'e, et al. Pollution and Assessment of Heavy Metals in Huangpu River Sediments [J] EnvironmentalScienceandTechnology，2006，29(2)： 64-66 )
2. 杨胜科，王文科，张威，等.砷污染生态效应及水土体系中砷的治理对策研究[J].地球科学与环境学报，2004,

26(3)： 69-73. (YANG Shengke, WANG Wenke, ZHANG Wei, et al. Study on Ecosystem Effect and the

Remediation Methods of Arsenic Po**l**ution in Water and Soil System [J] Journal of Earth Sciences and Environment,2004,26(3)：69-73 )

1. 翁焕新，张宵宇，邹乐君，等.中国土壤中砷的自然存在状况及其成因分析[].浙江大学学报(工学版)，2000, 34(1) : 88—92. (WENG Huanxin, ZHAGN Xiaoyu, ZOU Lqun, et al. Natural Existence of Arsenic in Soil of China and Its Cause of Formation [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science) , 2000, 34(1) : 88-92.)

[6 ]廖国权，李华.土壤砷污染的淋洗修复研究进展[].科技情报开发与经济，2011, 21(34)： 172-174. (LIAO Guoquan, LIHua Advancesin Researchonthe Washinginthe Remediation of the Soil with Arsenic Po**l** ution [J] Sci-Tech Information Development ＆ Economy, 2011 , 21(34) ： 172-174 )

[7]邱延省，王俊峰，罗仙平.重金属污染土壤治理技术应用现状与展望[].四川有色金属，2003 (2)： 48-52.

(QIU Yansheng, WANG Junfeng, LUO Xianping CurrentSituationand Prediction of Treatment for Po**l** uted Soilby Heavy Metal [J] Sichuan Nonferrous Metals, 2003(2)： 48-52 )

[8 ] Alam M GS, TokunagaS, Maekawa T ExtractionofArsenicinaSynthetic Arsenic-ContaminatedSoilUsing Phosphate [J] Chemosphere, 2001, 43(8)： 1035-1041

[9 ] Seok-Young O, Myong-Keun Y, Ick-Hyun K, etal Chemical Extraction of Arsenicfrom Contaminated Soil underSubcriticalConditions [J] ScienceoftheTotalEnvironment,2011,409(16)：3066-3072

[0]曾敏，廖柏寒，张永，等.几种酸和盐对As污染土壤的化学萃取修复[].水土保持学报，2009, 23(3)： 69-73. (ZENG Min, LIAO Bohan, ZHANG Yong, et al. Remediation of Arsenic Contaminated Soil Using Acid and Salt Solutions [J] JournalofSoiland WaterConservation,2009,23(3)：69-73 )

[11] 丁琮, 陈志良, 李核 化学萃取修复砷污染土壤的研究进展 [J] 土壤通报, 2013, 44(1)： 252-256 (DING Cong, CHEN Zhiliang, LI He Research Progressin Remediation of Arsenic-Contaminated Soilby ChemicalExtractionTechnique [J] ChineseJournalofSoilScience, 2013, 44(1)： 252-256 )

1. 刘霞.螯合剂与表面活性剂对污染塿土中Cu,Pb的淋洗修复研究[D].西安：西北农林科技大学，2012.

(LIU Xia RemediationofCu-Pb-Contaminated LoessSoilby Extract with Chelating Agentand Biosurfactant [D] Xi'an： NorthwestA ＆ F University, 2012 )

1. 许端平，李晓波，孙璐.有机酸对土壤中Pd和Cd淋洗动力学特征及去除机理[].安全与环境学报，2015, 15(3)： 261-266 (XU Duanping, LIXiaobo, SUN Lu Washing Kinetics and Mechanism of Removing Pb and Cd from the ContaminatedSoilwiththeOrganicAcids[J] JournalofSafetyandEnvironment,2015,15(3)：261-266 )
2. 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. (LU Rukun. Methods for Chemical AnalysisofSoilAgriculture [M] Beijing： ChinaAgriculturalScienceandTechnologyPublishing House,2000 )
3. 程程.土壤胶体的双电层结构及其影响因素[D].南京：南京农业大学，2009. (CHENG Cheng. The Structure

of Electrical Double Layers of Soil Colloidal Particles and Its Influening Factors [D]. Nanjing： Nanjing

Agricultural University, 2009.)

1. Raman B, Prasher S H, Simpson B K. Extraction of Metals from a Contaminated Sandy Soil Using Citric Acid

[J]. Environmental Progress, 2000, 19(4)： 275-282.

1. 王显海,刘云国,曾光明，等.EDTA溶液修复重金属污染土壤的效果及金属的形态变化特征[].环境科学, 2006 , 27(5)： 1008-1012. (WANG Xianhai, LIU Yunguo, ZENG Guangming, et al. Extraction of Heavy Metals from Contaminated Soils with EDTA and Their Redistribution of Fractions [J]. Environment Science, 2006, 27(5)： 1008-1012 )
2. 中华人民共和国环境保护部 土壤环境质量标准： GB15618—1995 [S] 北京： 中国标准出版社，1996 (Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Environmental Quality Standard for

Soils： GB15618—1995 [S] Beijing： StandardsPressofChina，1996 )

1. 郑景华，乔利敏，范荣桂，等.柠檬酸对砷污染土壤的萃取优化条件实验研究[].地球与环境，2014, 42(6)： 791-795. (ZHENG Jinghua, QIAO Limin, FAN Ronggui, et al. Experiment Study on the Optimization Condition forCitricAcidExtractionofArsenicfrom Po**l**utedSoil[J] EarthandEnvironment,2014,42(6)：791-795 )
2. 陈寻峰，李小明，陈灿，等.砷污染土壤复合淋洗修复技术研究[].环境科学，2016, 37(3)： 1147-1155. (CHEN Xunfeng, LI Xiaoming, CHEN Can, etal Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic ContaminatedSoil[J] EnvironmentScience,2016,37(3)：1147-1155 )

[1]陈春乐，王果，王珺玮.3种中性盐与HCl复合淋洗剂对Cd污染土壤淋洗效果研究[].安全与环境学报， 2014,14(5)： 205-210 (CHEN Chunle, WANG Guo, WANG Junwei Leaching E**f**ect of Three Composite NeutralSaltSolutionswith Hydrochloride Acidon Removing Cd from aCd-ContaminatedSoil [J] Journalof SafetyandEnvironment,2014,14(5)：205-210 )

1. 张迎新.冻融作用对重金属Pb和Cd在土壤中吸附/解吸作用的影响及其机理[D].长春：吉林大学，2011. (ZHANG Yingxin E**f**ect of Freeze-Thawing Cycles on Land and Cadmium Adsorption／Desorption and MechanisminSoil [D] Changchun： Jilin University, 2011 )
2. 孙浩然 螯合剂淋洗修复土壤中 As、Pb 污染物实验研究 [D] 贵州： 贵州大学, 2016 (SUN Haoran The Study of Chelating Agent Extract Experimental to the AsandSbintheSoilPo**l**utants [D] Guizhou： Guizhou University, 2016 )
3. 唐敏.砷污染土壤萃取修复技术研究[D].北京：中国地质大学，2011. (TANG Min. Study on Extraction RemediationTechnologiesofArsenicContaminatedSoil[D] Beijing： China University of Geosciences, 2011 )
4. 刘云国，黄宝荣，练湘津，等.重金属污染土壤化学萃取修复技术影响因素分析[].湖南大学学报(自然科学 版),2005,321)：95-98 (LIU Yunguo, HUANG Baorong, LIAN Xiangjin,etal AnalysisoftheInfluencing FactorsofSoil Washing Technologyfor Heavy Metal Contaminated Soils [J] Journalof Hunan University (NaturalSciences),2005,32 1)：95-98 )
5. 杨海琳.低分子有机酸对红壤中重金属的化学萃取研究[D].长沙：中南林业科技大学，2009. (YANG Hailin. A Study on Chemical Extraetion for Heavy Metals from ContaminatedRedSoilsbyUsingLow MolecularOrganic Acids [D] Changsha： Central South University of Forestry and Technology, 2009 )
6. Maiz I, Esnaola M V, Millan E. Evaluation of Heavy Metal Availability in Contaminated Soils by a Short

Sequeential Extraction Procedure [J]. Science of the Total Environment, 1997, 206(2/3)： 107-115.

1. 陈寻峰.砷污染土壤淋洗修复技术研究[D].长沙：湖南大学，2016. (CHEN Xunfeng. The Research on Mixture LeachingRemediationTechnologyofArsenicContaminatedSoil [D] Changsha： HunanUniversity,2016 )
2. 戚建华，梁宗锁，邓西平，等.板栗壳吸附Cu2+的平衡与动力学研究及工艺设计[].环境科学学报，2009, 29(10)： 2141-2147 (QIJianhua, LIANG Zongsuo, DENG Xiping, etal AdsorptionofCu2+ onto Chestnut ***{Cast aneamollissima***) Shells: Equilibrium Kinetic Sand Process Design [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009,29(10) 2141-2147 )

[0]孙涛，陆扣萍，王海龙.不同淋洗剂和淋洗条件下重金属污染土壤萃取修复研究进展[].浙江农林大学学报， 2015, 32(1)：140-149 (SUN Tao, LU Kouping, WANG Hailong Advancein Washing Technology for

Remediationof Heavy MetalContaminated Soils：E**f**ects of Eluants and Washing Conditions [J] Journalof ZhejiangA ＆F University,2015,32(1) 140-149 ) (责任编辑：单 凝)