

EDTA 淋洗修复 Cu 污染土壤的去除效率与 适宜淋洗剂用量的选取*

董汉英¹, 仇荣亮¹, 赵芝灏¹, 邹泽李¹, 张涛¹, 仇浩¹, 蔡信德²

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275;

2. 国家环境保护总局华南环境科学研究所, 广东 广州 510655)

摘要: 采用批量淋洗实验方法, 以乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA - Na₂) 溶液修复某工业废弃地 Cu 污染土壤, 研究了不同 EDTA - Na₂ 用量对重金属 Cu 的去除效果以及 Ca、Fe 等常量元素的释放特征。结果表明, 在实验条件下, Cu 的去除率随着 EDTA - Na₂ 用量的增加而提高, 4.00 mol/kg 时达到最大, 同时随着 EDTA - Na₂ 用量的增加, Ca 的释放量减少, Fe、Al 等释放量增加; 以土壤三级标准 (GB15618 - 1995) 作为修复目标, 当 EDTA 用量为 0.80 mol/kg 时, 淋洗后土壤中 Cu 基本达到三级标准; 通过计算每摩尔 EDTA 洗出金属的摩尔数, 发现 EDTA 对金属的洗出效率 (摩尔比) 随着淋洗剂用量的增加而下降; 当采用 0.80 mol/kg EDTA 用量时, Cu/(K + Na + Ca + Mg + Fe + Al + Mn + Si) 的摩尔比最大, 继续增加 EDTA 用量, Cu/(K + Na + Ca + Mg + Fe + Al + Mn + Si) 的摩尔比下降, 表明较高的 EDTA 用量主要用于其他金属元素的释放。因此在本研究中 0.80 mol/kg EDTA 是适宜的淋洗剂用量, 修复后土壤不仅可以达到土壤三级标准, 而且相对于其他金属而言, 对 Cu 的洗出效率最大。在化学淋洗修复中应根据土壤修复目标, 结合金属的总去除率和 EDTA 对金属的洗出效率来选取适宜的淋洗剂用量。

关键词: EDTA; Cu 污染土壤; 淋洗效率; 淋洗剂用量

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529 - 6579 (2010) 03 - 0135 - 05

Washing of Cu-contaminated Soil Using EDTA—Removal Efficiency and the Optimization of EDTA Dosage

DONG Hanying¹, QIU Rongliang¹, ZHAO Zhihao¹, ZOU Zeli¹, ZHANG Tao¹, QIU Hao¹, CAI Xinde²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. South China Institute for Environmental Science, SEPA, Guangzhou 510655, China)

Abstract: In a series of batch washing experiments, EDTA solution was used to remediate Cu contaminated soil derived from a Brown Field Site to investigate the removal efficiency of Cu as well as the release characteristics of major elements (Ca, Fe and so forth) by the application of six different EDTA dosages (0.10 ~ 6.00 mol/kg). Results showed that, with the increase of EDTA dosage, Cu removal efficiency was enhanced and reached a maximum at 4.00 mol/kg, accompanied by the decrease of Ca releasing and the increase of Fe and Al releasing. When 0.80 mol/kg EDTA was adopted, residual Cu concentration in the washed soil generally complied with the Environmental Quality Standard for Soils (Class III) (GB15618-1995). When calculating the amount of metals washed by per mole EDTA, it was found that the molal ratio of metals to EDTA in the eluate decreased accordingly with the increase of EDTA addition. The maximum molal ratio of Cu/(K + Na + Ca + Mg + Fe + Al + Mn + Si) was obtained when 0.80 mol/

* 收稿日期: 2009 - 07 - 27

基金项目: 国家环境保护部基金资助项目 (1440800011)

作者简介: 董汉英 (1967 年生), 女, 博士, 工程师, 通讯作者: 仇荣亮; E-mail: eesqrl@mail.sysu.edu.cn

kg EDTA was applied. However, this molal ratio decreased when the EDTA dosage was further increased, indicating that higher EDTA dosages were mainly used for the releasing of other metals. Thus, in this study, 0.80 mol/kg EDTA was considered as the most appropriate dosage which could not only remediate heavy metals contaminated soil to meet the national standard, but also had the best removal efficiency of Cu when compared with other metals. Conclusively, the appropriate EDTA dosages should be determined on the basis of remediation aim, with the total metal removal efficiency and molal ratio of metals to EDTA being taken into account simultaneously.

Key words: EDTA; soil; washing efficiency; dosages; the molal ratio

利用化学淋洗法去除污染土壤中重金属是目前被广泛关注的土壤污染修复技术,针对不同污染类型土壤,人工螯合剂乙二胺四乙酸二钠(EDTA- Na_2 ,以下简称EDTA)对大多数重金属具有高效的去除效果^[1-2],因此成为目前较为常用的化学淋洗剂。在众多影响提取效率和工程应用的因素中,适宜淋洗剂用量的选择是优化提取条件中最为重要的研究内容之一。目前关于淋洗剂用量的选取多以不同浓度淋洗剂对金属的去除率来确定,极少关注淋洗过程中常量元素的淋出特征,以及EDTA对金属的淋出效率,但由于EDTA对土壤颗粒中阳离子的低选择性络合会引起大量的螯合剂的消耗^[3],从而降低了EDTA对目标金属的淋出效率,因此在考虑对目标金属最大去除效果的同时,应同时考虑Ca、Fe等常量元素的淋失特征以及EDTA对金属的淋出效率,从而确定适宜的淋洗剂用量。本研究拟以原广州氮肥厂工业废弃地重金属污染土壤为对象,研究不同EDTA用量对重金属的提取效果,以及Ca、Mg、K、Na和Fe、Mn、Si、Al的释放特征,结合EDTA对金属的总去除率和EDTA对金属的提取效率,并根据土壤修复目标,确定最适宜的淋洗剂用量,为优化淋洗剂用量条件提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自原广州氮肥厂废弃地(以下简称GD),采样深度为0~1 m,为杂填土,现场采样后将大块的砖石弃去,其余土样装袋运回实验室。土壤风干后,将其研磨过2 mm筛并混匀,贴好标签后密封置于阴暗处保存。用四分法取部分过2 mm筛的土样研磨过60目及100目筛,备用。

1.2 批量淋洗实验方法

称取1.000 g过2 mm筛土壤于50 mL离心管中,加入20 mL EDTA溶液,所用EDTA剂量分别为0.10、0.20、0.80、2.00、4.00、6.00 mol/kg,

置于震荡器上震荡24 h,以5 000 r/min转速离心10 min,分离提取液,每一处理重复3次,三个重复处理之间相对标准偏差在15%以内。用ICP-OES(PE公司DV5000型)测定提取液中金属含量。

1.3 分析测定方法

土壤理化性质测定方法^[4]:土壤pH采用DELTA320型酸度计测定;土壤质地分析采用吸管法;有机质的测定采用油浴加热重铬酸钾容量法;CEC的测定采用乙酸铵交换法;全氮采用浓硫酸+催化剂消煮法,用定氮仪测定土壤含氮量;全磷采用酸溶钼锑抗比色法测定。

金属全量测定方法:取过100目筛土壤样品0.300 0 g,加入浓硝酸和盐酸混合酸后进行微波消解。用ICP-OES(PE公司DV5000型)测定土壤重金属全量。分析全过程采用国家标准样品研究所提供的标准物质红壤(ESS-3)进行质量控制。质控样测定均值和平行样偏差均在规定要求范围内。重金属形态分析则采用Tessier法进行^[5]。

2 结果与分析

2.1 供试土壤基本理化性质和污染特征

供试土壤pH值为7.36,属中性微碱性,有机质含量较高,达99.5 g/kg,阳离子交换量为9.5 cmol/kg。主要污染重金属为锌、铅、铜,质量分数分别为139.8, 327.0, 729.9 mg/kg,其中以Cu污染最为严重,超过土壤环境质量三级标准;土壤质地分析结果表明,供试土壤砂粒含量占62.23%,粉粒占30.90%,粘粒含量只有9.70%,属砂性土。重金属形态分析结果表明(图1),Cu在土壤中以铁锰氧化态为主,占总量的46.1%,其次是碳酸盐结合态和有机结合态各占24.0%和20.9%,三者之和超过90%,只有0.2%的可交换态;Pb在土壤中以残渣态为主,占总量的89.8%,有少量铁锰氧化态和碳酸盐结合态,几乎不存在有机结合态和可交换态,可迁移性较差。因此本研究

以 Cu 为重点。

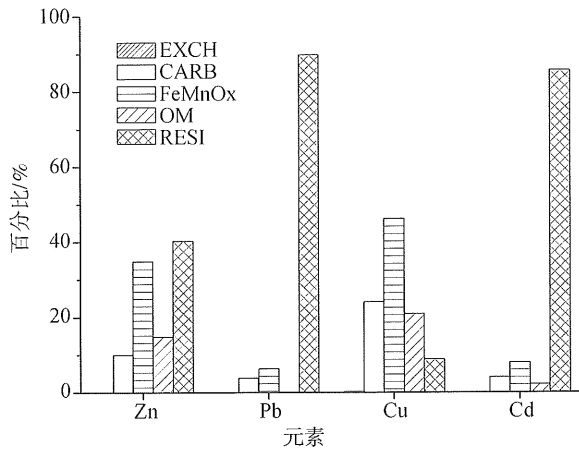


图 1 供试土壤中金属各化学形态所占百分比
Fig. 1 Fractional distributions of Zn, Pb, Cu, Cd in tested soil

2.2 不同 EDTA 用量对土壤中 Cu 的去除效果和常量元素的淋出特征

从表 2 可见, 随着 EDTA 淋洗剂用量的增大对重金属 Cu 的去除率逐渐提高, 至 4.00 mol/kg 时达到最大, 去除率分别为 24.12%、24.91%、43.95%、51.49%、59.30% 和 49.82%。将不同用量 EDTA 淋洗后土壤中 Cu 与土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 进行对比 (表 3), 结果显示, 当采用 0.80 mol/kg EDTA 淋洗后土壤基本可达到三级标准 (400 mg/kg)。从表 2 还可以看出, 当以低剂量 EDTA 提取时, 大量的 Ca 被淋出, 随着淋洗剂用量的增加, 对 Ca 的提取量减少, 而对 K、Mg 的提取量逐渐增加, Fe、Al、Si、Mn 的释放与 Ca 恰恰相反, 即随着淋洗剂用量的增加释放量增大。以上结果表明, 在以 EDTA 进行土壤重金属提取时, 大量的 Ca、Fe 淋出, 且释放特征不同。

表 1 不同 EDTA 用量对土壤中金属的提取量

EDTA/(mol · kg ⁻¹)	Cu	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Si	Al
0.10	176.1	135.6	343.2	1 695	186.1	333.6	9.680	51.99	224.6
0.20	181.9	129.3	68.29	1 520	211.2	400.0	14.05	60.67	285.2
0.80	320.9	153.6	43.75	435.8	328.6	1 500	26.04	121.2	636.0
2.00	375.6	190.9	47.14	314.6	417.2	2 734	29.53	179.9	953.8
4.00	432.7	231.9	39.79	322.9	428.8	4 091	31.87	211.4	1 168
6.00	363.7	228.7	27.53	345.3	434.6	4 262	32.57	204.1	1 094

表 2 淋洗后土壤中 Cu 含量及污染指数

Table 2 The concentration of residual Cu and pollution index in soil after washing with different EDTA dosages

EDTA 用量/(mol · kg ⁻¹)	Cu/(mg · kg ⁻¹)	污染指数
0.10	553.7	1.38
0.20	547.9	1.37
0.80	409.0	1.02
2.00	354.3	0.89
4.00	297.1	0.74
6.00	366.2	0.92

2.3 不同用量 EDTA 对土壤中金属的提取效率

由于 EDTA 与金属之间是以等当量的比例反应的, 因此以 EDTA 与金属的摩尔比来评价淋洗效果更有意义。Andrade 等^[6]研究表明随着 EDTA 与金属的摩尔比的增加, 金属的洗出效率反而下降。本研究结果表明 (表 3), 虽然随着 EDTA 用量的增加, Cu 的洗出量增加, 但每摩尔 EDTA 的洗出效率却下降, 而且 Ca、Fe、Al 等主要常量元素的洗

出效率也随着 EDTA 用量的增加而下降, 表明增加 EDTA 的用量虽然增加了金属 Cu 及 Fe、Al 的洗出量, 但洗出效率却明显降低。比较 EDTA 对不同金属的洗出效率, 可以发现, 随着 EDTA 用量的增加, 每摩尔 EDTA 对 Cu 的洗出效率从 2.75×10^{-2} 降为 0.10×10^{-2} , 降幅高达 27.5 倍; 对 Ca 的洗出效率也从 42.29×10^{-2} 降为 0.14×10^{-2} , 降幅高达 302.1 倍; 而对 Fe、Al 的洗出效率分别从 5.96×10^{-2} 和 8.32×10^{-2} 降为 1.27×10^{-2} 和 0.66×10^{-2} , 降幅为 4.7 和 12.6 倍, 下降幅度比 Cu、Ca 的幅度小, 以上结果表明, 随着 EDTA 用量的增加, 对不同金属的提取特征不同, 较低的 EDTA 用量有利于金属 Cu 和 Ca 等盐基离子的提取, 而较高浓度的 EDTA 有利于 Fe、Al 等释放。从表 3 还可以看出, 当采用 EDTA 的浓度小于 0.80 mol/kg 时, Cu 与 Ca、Mg、Fe、Al 等其他金属的摩尔比随着 EDTA 用量的增加而增加, 继续增加 EDTA 用量 Cu 与 Ca、Mg、Fe、Al 等其他金属的摩尔比下

降, 表明较高的淋洗剂用量主要被 Ca、Fe 等其他金属消耗, 并没有提高对 Cu 的洗出效率。

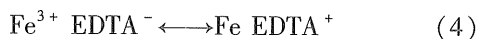
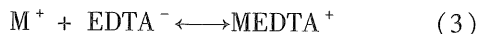
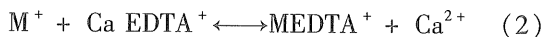
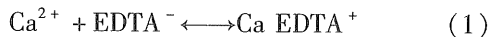
表 3 不同 EDTA 用量对土壤中金属的提取效率

Table 3 Metals extraction efficiency with different dosages of EDTA (mol/ mol)

EDTA 用量 (mol · kg ⁻¹)	Cu 洗出量 (μmol)	摩尔比/10 ⁻²						
		Cu/EDTA	Ca/EDTA	Fe/EDTA	Al/EDTA	Cu/(K + Na + Ca + Mg)	Cu/(Fe + Al + Mn + Si)	Cu/(K + Na + Ca + Mg + Fe + Al + Mn + Si)
0.10	2.75	2.75	42.29	5.96	8.32	4.00	16.90	3.20
0.20	2.84	1.42	18.99	3.57	5.28	5.30	14.10	3.90
0.80	5.01	0.63	1.36	3.35	2.94	16.50	9.10	5.80
2.00	5.87	0.29	0.39	2.44	1.77	18.20	6.40	4.80
4.00	6.76	0.17	0.20	1.83	1.08	20.10	5.40	4.30
6.00	5.68	0.10	0.14	1.27	0.66	16.80	4.60	3.60

3 讨论

以上结果表明 EDTA 与金属发生络合反应时不同金属离子存在着复杂的竞争机制, 淋洗过程中 Ca、Fe、Al 等大量存在的常量元素的释放特征影响着重金属 Cu 的淋洗效果以及适宜淋洗剂用量的选择。当 EDTA 淋洗剂用量较低时, 虽然 Ca 与 EDTA 的络合常数较低 ($\lg K_{Ca-EDTA}^{2+} = 10.59$), 但由于 Ca^{2+} 不及其他金属与土壤颗粒或矿物结合紧密, 使 EDTA 较易于与之发生络合反应 (1)。而当 EDTA 淋洗剂用量较高时, 络合常数较高 ($\lg K_{Cu-EDTA} = 18.80$, $\lg K_{Fe-EDTA} = 25.10$) 且与土壤颗粒或矿物结合紧密的 Cu、Fe 等将置换与 EDTA 络合的 Ca 而发生反应 (2), 或直接发生反应 (3) 和 (4), 使 Cu 和 Fe 的释放增加^[7-8]。



研究表明, 虽然 EDTA 与 Fe^{3+} 的络合常数较高, 但由于其水溶性较低而影响其竞争能力^[9], 且 EDTA 对无定形氢氧化物的提取速度非常慢^[10], 同时由于铁氧化物表面的钝化, EDTA 很难提取以铁氧化物形式存在的 $Fe^{[11]}$, 不同土壤性质或铁氧化物结晶程度以及提取剂 pH 值, 都会影响 Fe 的淋出^[12-14]。但 Kim 等^[15]研究表明, 当 pH 值为 4~6 时 $Fe^{3+} - EDTA$ 较为稳定, 而在低酸或碱性条件下, $Fe^{3+} - EDTA$ 的稳定性急剧下降, 因此当采用高浓度 EDTA 时, 由于 pH 值下降从而增加了 Fe 的淋出。本文研究发现, EDTA 与 Fe 的络合反应

明显受到 EDTA 用量的影响, 这与 Finžgar 等^[16]的研究结果类似, 分析其原因, 可能是当淋洗剂用量较低时, 不足以引致 EDTA 对存在于土壤颗粒或矿物晶格中 Fe^{3+} 的置换反应的发生, 而高浓度的 EDTA 由于能够提供更多的配位原子, 使其与稳定的铁氧化物或其他稳定形式存在的铁化合物竞争中更具优势, 从而当 EDTA 浓度升高时, Fe 的溶解性增强, 大量的 Fe 被释放, 同时抑制了 EDTA 与 Ca 的络合, 甚至影响其对重金属 Cu 的络合释放。表明高剂量 EDTA 在带来重金属有效去除的同时会引起矿物元素的大量淋失, 而且通过计算每摩尔 EDTA 洗出金属的摩尔数可知, 随着 EDTA 用量的增加对 Cu 和 Ca、Fe、Al 等的洗出效率明显下降, 且相对于 Ca、Fe、Al 等其他金属而言, 对 Cu 的洗出效率下降, 因此不适宜选取高剂量 EDTA 作为淋洗剂。

4 结论

(1) 采用 EDTA 淋洗修复广州氮肥厂工业废弃地土壤中 Cu, Cu 的去除率随淋洗剂用量的增大而提高, 到 4.00 mol/kg 时达到最大, 去除率达 59.30%; 以土壤三级标准作为修复目标, 采用 EDTA 的浓度为 0.80 mol/kg 淋洗后土壤中 Cu 基本达到三级标准。

(2) 通过计算每摩尔 EDTA 对金属的洗出效率, 发现随着 EDTA 用量的增加, 洗出效率下降; 当采用 EDTA 的浓度为 0.80 mol/kg 用量时, 相对于 Ca、Fe 等其他金属而言, Cu 的提取效率最大, 继续增加 EDTA 用量, $Cu/(K + Na + Ca + Mg + Fe + Al + Mn + Si)$ 洗出效率下降, 表明增加的 EDTA 大部分被 Ca、Fe 等常量元素消耗。

(3) 在化学淋洗修复中应根据修复目标, 结合对目标金属的去除率和 EDTA 以及其他元素对目标金属的洗出效率, 选取适宜的淋洗剂用量。在本研究中, 针对广州氮肥厂工业废弃地重金属污染土壤中 Cu 宜选用 EDTA 浓度 0.80 mol/kg 作为淋洗剂。

参考文献:

- [1] TEJOWULAN R S, HENDERSHOT W H. Removal of trace metals from contaminated soil using EDTA incorporating resin trapping techniques [J]. *Environmental Pollution*, 1998, 103: 135 - 142.
- [2] SUN B, ZHAO F J, LOMBI E, et al. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113: 111 - 120.
- [3] KEDZIOREK M A M, BOURG A C M. Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 40: 381 - 392.
- [4] 中国土壤学会农业化学专业委员会编, 土壤农业化学常规分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 23 - 42, 74, 177 - 184.
- [5] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 844 - 851.
- [6] ANDRADE M D, PRASHER S O, et al. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147: 781 - 790.
- [7] PALMA L D, FERRANTELLI P. Copper leaching from a sandy soil: Mechanism and parameters affecting EDTA extraction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122: 85 - 90.
- [8] PALMA L D, MECOZZI R. Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 768 - 775.
- [9] VANDEVIVERE P, HAMMES F, VERSTRAETE W, et al. Metal decontamination of soil, sediment and sewage sludge by means of transition metal chelant [S, S] - EDDS [J]. *Environmental Engineer*, 2001, 127: 802 - 811.
- [10] BORRGAARD O K. Selective extractions of amorphous iron oxides by EDTA from Danish sandy loam [J]. *Soil Science*, 1979, 30: 727 - 734.
- [11] ELLIOT H A, SHASTRI N L. Extractive decontamination of metal polluted soils using oxalate [J]. *Water Air Soil Pollution*, 1999, 110: 335 - 346.
- [12] LINDSAY W L, NORVELL W A. Development of a DTPA soil test from zinc, iron, manganese and copper [J]. *Soil Science Society of American Journal*, 1978, 42: 421 - 428.
- [13] 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.
- [14] QIU R L, ZOU Z L, ZHAO Z H, et al. Removal of trace and major metals by soil washing with Na₂EDTA and oxalate [J]. *Journal of Soil and Sediments*, 2010, 10(1): 45 - 53.
- [15] KIM C, LEE Y, ONG S K. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 845 - 853.
- [16] FINŽGAR N, LEŠTAN D. Multi-fstep of Pb and Zn contaminated soil with EDTA [J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 824 - 832.