

重金属高污染农田土壤 EDTA 淋洗条件初探

杨冰凡^{1,2}, 胡鹏杰^{1*}, 李柱^{1,2}, 陈励科^{1,2}, 吴龙华¹, 骆永明^{1,3}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049;

3 中国科学院海岸带环境过程重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东烟台 264003)

摘要: 通过室内振荡淋洗试验研究了乙二胺四乙酸二钠(EDTA)浓度、淋洗时间、液固比、淋洗次数对甘肃省白银市某高污染农田土壤中重金属去除效果的影响, 并测定了 EDTA 淋洗前后土壤中重金属形态的变化。结果表明: 淋洗剂浓度和液固比越高、淋洗时间越长、淋洗次数越多, 对重金属的去除效果越好。在 EDTA 浓度为 5 mmol/L、液固比为 2.5、连续振荡淋洗 3 次、每次 1 h 时, 对土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 4 种重金属的总去除率分别为 55.2%、21.9%、19.3% 和 20.9%, 其中 Cd 淋洗效率最高。EDTA 对土壤中交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态重金属的去除效果明显, 但不能有效去除有机及硫化物态和残余态土壤重金属。

关键词: 农田土壤; 重金属; EDTA; 淋洗

中图分类号: X53

过量有毒重金属在土壤环境中难以降解, 易存留于表层土壤和被农作物吸收, 并通过食物链对人体造成危害, 因此, 重金属污染土壤的治理已成为一个重要课题。甘肃省白银市是我国重要的有色金属工业基地之一, 冶炼厂周边农田采用污水灌溉数十年, 导致严重的土壤重金属污染。

在各种具体的治理措施中, 土壤淋洗被认为是一项高效的、能彻底治理土壤重金属污染的技术, 尤其对于由于工业活动引起的重金属污染^[1-3]。土壤淋洗是利用化学试剂的解吸和溶解作用把重金属从土壤固相转移到液相中, 从而净化污染土壤的技术^[4]。在诸多淋洗剂中, 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-Na₂, 简称 EDTA)等人工合成的螯合剂能溶解难溶性的重金属化合物, 同时也可解吸被土壤吸附的重金属, 与重金属形成稳定的复合物^[5], 而且对土壤结构和理化性质破坏不大, 较容易再生和回用^[6], 是一类非常有效的淋洗剂。

目前, 针对工业废弃地和矿区土壤的淋洗修复研究已经取得一定成果^[7-10], 而淋洗法对重金属高污染农田土壤进行修复的研究则鲜见报道。本文以甘肃白银郊区污灌土壤为研究对象, 探索淋洗法修复重金属高污染农田土壤的可行性, 采用室内模拟试验考察相关因素对 EDTA 淋洗去除污染重金属效率

的影响, 并研究 EDTA 对供试土壤重金属的洗出机理; 同时, 根据淋洗前后土壤 Cd、Cu、Zn、Pb 形态变化, 综合评价其淋洗效果, 为污染农田土壤的淋洗修复提供理论依据与技术指导。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤样品采自白银市东大沟污灌区农田, 采集 0~20 cm 耕层土壤, 风干, 过 2 mm 尼龙筛, 备用。部分土样进一步研磨过 60 目及 100 目筛, 用于测定土壤理化性质和重金属全量。供试土壤 pH 7.34, 有机质 26.4 g/kg, 阳离子交换量(CEC)为 9.48 cmol/kg, 全量 Cd、Cu、Pb、Zn 分别为 24.2、444、552 和 854 mg/kg。

1.2 试验方法

1.2.1 土壤理化性质 土壤 pH 采用电位法测定, 有机质测定采用油浴加热重铬酸钾容量法; CEC 测定采用乙酸铵交换法^[11]。所有结果均为 3 次重复, 结果取平均值。

1.2.2 土壤重金属全量和形态分级 土壤重金属全量: 取过 100 目筛土壤样品 0.250 0 g 于消煮管中, 加入浓硝酸和盐酸混合酸后加热进行消解^[11]; 土壤重金属化学形态分级采用 BCR 法^[12]。所有样品中重金属采用火焰原子吸收分光光度计(Varian

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)课题项目(2012AA06A204)和国家自然科学基金项目(40930739)资助。

* 通讯作者(pjhu@issas.ac.cn)

作者简介: 杨冰凡(1987—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: bfyang@issas.ac.cn

SpectrAA 220FS)测定。

1.2.3 振荡淋洗试验 (1) EDTA 浓度梯度试验。分别称 5.00 g(烘干基,下同)土样加入 100 ml 的聚乙烯离心管中,按液固比(L/S=10)分别加入 1、2、5、10、20、50、100 mmol/L EDTA,于旋转振荡器中 50 r/min 振荡 10 h,3 500 r/min 离心 5 min,用定量滤纸过滤,上清液测定重金属浓度。

(2) 淋洗动力学试验。分别称取 5.00 g 土样于离心管中,按液固比(L/S = 10)加入浓度 10 mmol/L 的 EDTA。振荡 10、20、30、60、120、240 和 480 min,离心、过滤,测定上清液重金属浓度。

(3) 液固比梯度试验。分别称取 5.00 g 土样于离心管中,分别加入 5 mmol/L 的 EDTA 淋洗剂液,使液固比(L/S)分别为 1、1.5、2 和 2.5,振荡 1 h、离心、过滤,测定上清液中重金属浓度。

(4) 连续提取试验。称取 5.00 g 土样于离心管中,加入浓度 5 mmol/L 的 EDTA 淋洗液 12.5 ml(L/S = 2.5),振荡 1 h,离心、过滤后测定重金属浓度,再加入新的 EDTA 淋洗液对前次提取过的土壤进行振荡提取,如此循环 3 次,每次淋洗后测定土壤重金属化学形态。

1.2.4 数据处理与分析 采用 Excel 2007 和 SPSS 13.0 软件对数据进行相关分析,用最小显著性差异法(LSD)进行显著差异检验($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 EDTA 浓度对土壤重金属淋洗效果的影响

图 1 为 L/S=10、振荡 10 h 情况下,不同浓度 EDTA 对土壤中重金属的去除效率。可以看出,随着 EDTA 浓度从 1 mmol/L 提高至 100 mmol/L,4 种重金属的去除率均有所提高,但增幅随着 EDTA 浓度的升高而明显下降。1、2、5、10、20、50 和 100 mmol/L

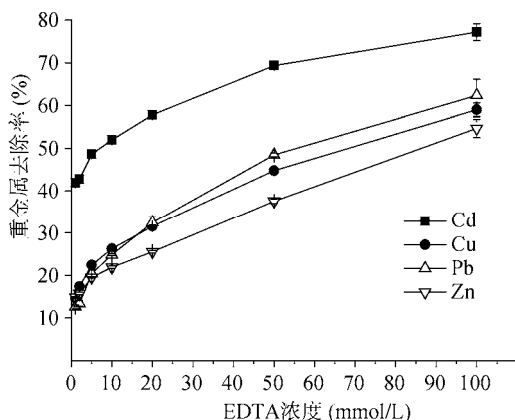


图 1 EDTA 浓度对土壤重金属去除率的影响

Fig. 1 Effects of EDTA concentrations on metal extraction efficiency

EDTA 对 Cd 的去除率分别为 41.9%、42.7%、48.6%、52.0%、57.8%、69.3% 和 77.1%。对 Pb、Cu、Zn 的去除率变化趋势与 Cd 相似,但去除率均低于 Cd,其最大值分别为 62.4%、59.0% 和 54.6%。

可欣等^[8]研究表明,当 EDTA 浓度大于 100 mmol/L 以后,重金属的去除率基本保持不变。而根据董汉英等^[13]的研究结果,过高的浓度反而降低了 EDTA 对金属的淋洗效果。EDTA 作为一种低选择性的广谱螯合剂,可与土壤中大量存在的阳离子和矿物质形成络合物。增加的 EDTA 用量会被 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等大量消耗,尤其是 Fe^{3+} ,它与 EDTA 的络合常数大于其他金属,造成了与其他金属的络合竞争^[14-15],以致仅有部分 EDTA 与目标重金属络合。本研究中以 Cd 为例,EDTA 浓度从 5 mmol/L 到 100 mmol/L 提高了 20 倍时,其去除率只增加了不到两倍,从 48.6% 到 77.1%;对其他 3 种重金属的去除率也只提高了不到 5 倍。因此,简单地增大淋洗剂浓度并不能有效地提高其对土壤中重金属的淋洗去除效率,且在大规模土壤修复中,应用高浓度 EDTA 进行多次数的淋洗也因成本过高而显得不经济,因此,本研究选择较低的淋洗剂浓度作为后续试验的反应条件。

2.2 淋洗时间对土壤重金属去除效率的影响

重金属从土壤向 EDTA 溶液的转移是一个动态平衡过程。图 2 为 L/S = 10、EDTA 浓度为 10 mmol/L 时,不同振荡时间对重金属去除效率的影响。由图 2 可见,随着反应时间的延长,EDTA 对土壤中重金属的去除率增加。在开始的 1 h 内,有较多的重金属很快被洗出,这与 Peters 和 Shem^[16]利用 EDTA 解吸土壤中 Pb 的平衡试验结果一致。1 h 后,Cd、Cu、Pb、Zn 的去除率分别达到 52.5%、26.7%、27.7%、21.7%,其中对 Cd 的去除率已达到相对较高的水平。继续增加反应时间,去除率增长

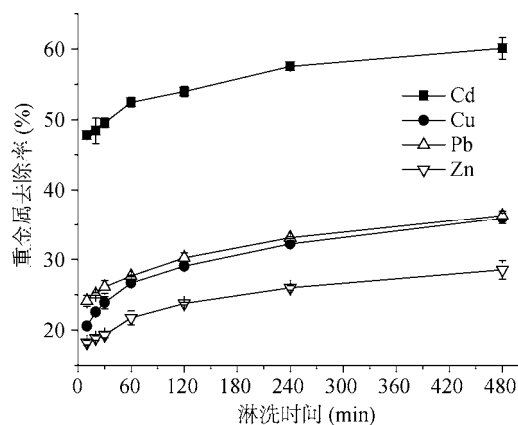


图 2 淋洗时间对土壤重金属去除效率的影响

Fig. 2 Effects of washing time on metal extraction efficiency

缓慢。2 ~ 8 h 的反应时间延长对重金属去除率提高没有明显影响。本研究结果显示, EDTA 对重金属的解吸包括两个过程, 即第一个小时的快速解吸过程以及随后的缓慢释放过程, 因此认为 1 h 为较适的反应时间, 并选定 1 h 作为后续试验的反应时间。

2.3 不同液固比对土壤重金属淋洗效率的影响

液固比关系到淋洗所需的水量和淋洗后产生的废水量, 从而影响处理时间和处理成本。在同样的淋洗剂用量条件下, 高液固比、低浓度的淋洗方法具有对土壤结构和理化性质影响较小的优点^[17], 但 Andrade 等^[18]采用增加淋洗液浓度降低液固比的方法, 使实际应用中只有较少的洗出液产生, 便于大规模的快速修复。考虑到野外工程的可行性, 本文选择了较低的液固比开展试验。由图 3 可见, 液固比从 1.0 升高到 2.5, EDTA 对 Cd 的去除率明显增加, 最高为 26.8%。而其余 3 种重金属的去除率均较低, 且随着液固比的变化没有显著差异。在固定的浓度 5 mmol/L 下, 增加液固比实质上是增加 EDTA 的用量, 从而能够增加对重金属的去除率。为保证淋洗剂对土壤中重金属的去除效果, 本文选用液固比为 2.5 作为后续试验的反应条件。

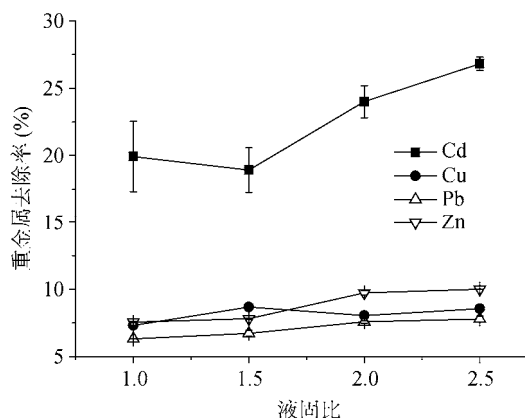


图 3 液固比对 EDTA 去除土壤重金属效率的影响
Fig. 3 Extraction efficiency using different liquid/solid ratios

2.4 淋洗次数对土壤重金属去除效率的影响

本研究中, 随着 EDTA 淋洗次数的增加, 土壤重金属去除率呈现下降趋势(图 4)。Cd 的去除率第一次为 26.8%, 第二次降至 20.2%, 而第三次仅有 8.2%。Cu、Pb、Zn 的去除效果与 Cd 相似。连续提取法能增加重金属的总去除率, 其原因主要有以下 3 方面: 更新淋洗剂能够去除部分上一次淋洗残留在土壤微隙中、或洗后再吸附于土壤颗粒表面的重金属^[19]; 新淋洗液中有效成分未被完全整合, 从而能增加重金属的溶解速度^[20]; 土壤中常量元素在前次淋洗中被洗出, 减少了与重金属对 EDTA 的竞争, 从而能

增加对重金属的去除^[21]。而随连续提取次数的增加, 由于易被洗出的重金属已被 EDTA 络合, 造成单次淋洗的重金属淋出去除率下降, 最后只能有一小部分重金属被洗出。本研究中第三次淋洗对 Cd 的去除率仅有 8.2%, 继续增加提取次数并不能有效提高单次的去除率。

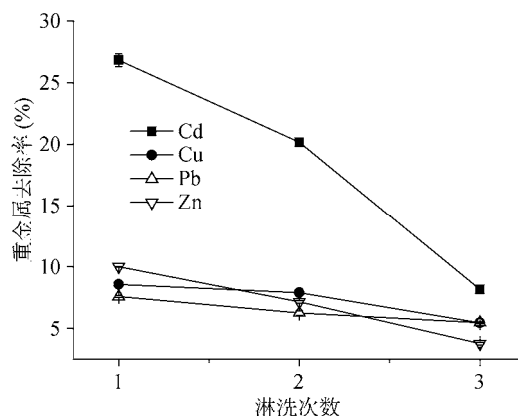
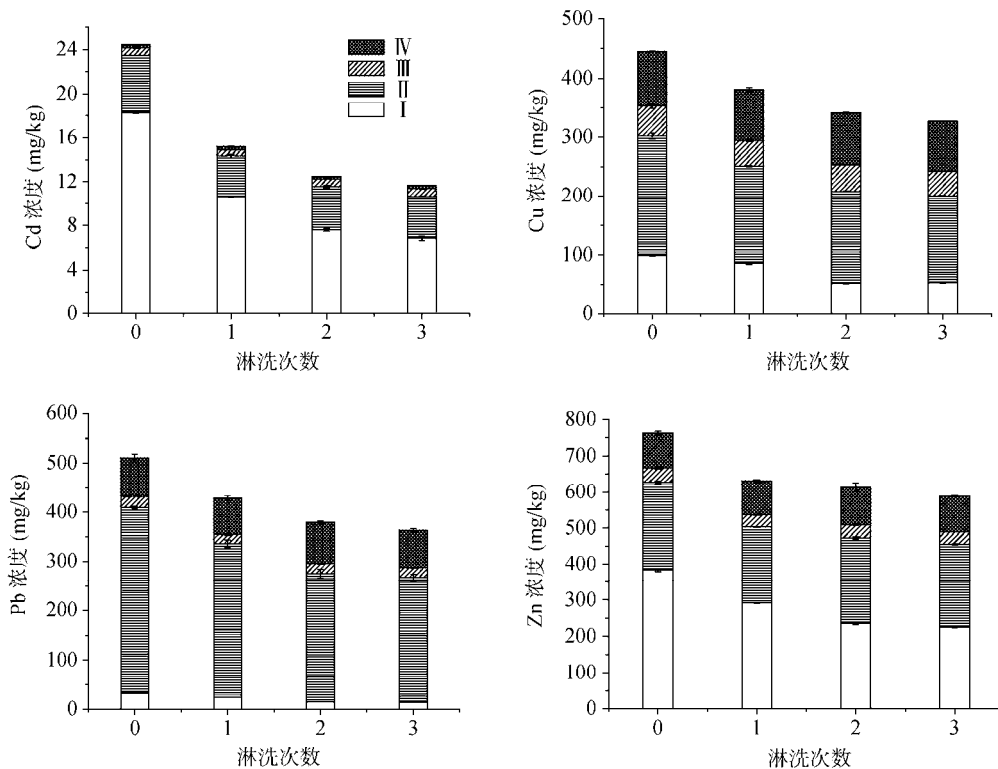


图 4 连续提取对 EDTA 去除土壤重金属效率的影响
Fig. 4 Extraction efficiency of 3 cycles of successive 1 h extractions with EDTA (liquid: solid = 2.5)

2.5 淋洗前后土壤重金属形态的变化

本研究对连续提取过程中土壤重金属形态的变化进行了分析。从图 5 可以看出, 淋洗前供试土壤中 Cd 以酸溶态即可交换态和碳酸盐结合态为主, 其含量占全量的 74.9%; Pb 以可还原态即 Fe-Mn 氧化物结合态为主, 占全量的 73.9%; 而 Zn 和 Cu 以酸溶态和可还原态为主。淋洗后, 不同形态对总去除率的贡献不同。淋洗 3 次后酸溶态 Cd 由 18.3 mg/kg 下降到 6.83 mg/kg, 占总去除 Cd 的 89.9%, 可还原态 Cd 占总去除 Cd 的 10.0%; 酸溶态 Zn 占总去除 Zn 的 91.2%, 可还原态 Zn 占总去除 Zn 的 8.7%; 而酸溶态和可还原态 Pb 对总去除的贡献分别为 12.6% 和 84.3%; 酸溶态和可还原态 Cu 对总去除的贡献分别为 39.3% 和 46.6%。其他形态对总去除率的贡献均较少。可见, EDTA 连续淋洗对 4 种重金属的去除集中在酸溶态和可还原态。

EDTA 溶液呈酸性, 在酸性条件下, 酸溶态和可还原态金属得到释放, 与 EDTA 形成较稳定的水溶性化合物, 从而有效地去除酸溶态和可还原态的金属^[22]。所以, 酸溶态和可还原态金属的含量是影响化学淋洗效果的重要因素^[23]。但氧化物对 EDTA 有明显的钝化作用, 使 EDTA 相对较难溶解被水合氧化物结合的金属, 特别对结晶或无定形铁氧化物分离速度较慢^[24], 因而酸溶态比可还原态金属更容易被 EDTA 提取。本研究中, 由于可交换态及碳酸盐结合态 Cd 在土壤全量 Cd 中所占比例在 4 种重金属中最高, 而残渣态



(I: 酸溶态(可交换态及碳酸盐结合态); II: 可还原态(Fe-Mn 氧化物结合态); III: 可氧化态(有机物及硫化物结合态); IV: 残渣态)

图 5 EDTA 连续提取前后土壤中重金属形态的变化

Fig. 5 Fractionation of heavy metals in soil before and after 3 cycles of successive EDTA extractions

比例最低，使 Cd 更容易被 EDTA 洗出。因此，连续 3 次提取后 Cd 的总去除率高于其他 3 种金属，达到 55.2%；Pb 的 Fe-Mn 氧化物结合态含量所占比例较高，使其总去除率仅有 19.3%，在 4 种金属中最低。

3 结论

EDTA 浓度、淋洗时间、液固比、淋洗次数均对土壤中重金属的去除有明显影响，淋洗剂浓度和液固比越高、淋洗时间越长、淋洗次数越多，对重金属的去除效果越好。本研究中，EDTA 浓度为 5 mmol/L、液固比为 2.5、连续提取 3 次、每次反应时间为 1 h，土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的总去除率分别为 55.2%，21.9%，19.3%，20.9%。EDTA 对土壤中交换态、碳酸盐结合态和 Fe-Mn 氧化物结合态重金属的去除效果明显，但不能有效去除污染土壤中有机及硫化物态和残余态土壤重金属。综上所述，使用较低的 EDTA 浓度和液固比在一定时间内进行连续多次淋洗是污染区农田土壤重金属修复的可行技术之一，但其修复工程成本及修复后的生态风险尚需深入研究。

参考文献：

[1] Griffiths RA. Soil-washing technology and practice[J]. Journal of Hazardous Materials, 1995, 40(2): 175-189

[2] Ko I, Chang YY, Lee CH, Kim KW. Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1/3): 1-13

[3] Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D, Protonotarios V. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities[J]. Chemosphere, 2006, 63(10): 1 632-1 640

[4] Mercier G, Duchesne J, Blackburn D. Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching[J]. Water Air and Soil Pollution, 2002, 135(1): 105-130

[5] 李玉双, 胡晓骏, 孙铁珩, 侯永侠, 宋雪英, 杨继松, 陈红亮. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30(3): 596-602

[6] Lim TT, Chui PC, Goh KH. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil[J]. Chemosphere, 2005, 58(8): 1 031-1 040

[7] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, Richer - Lafleche M. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 1-31

[8] 可欣, 李培军, 张昀, 孙铁珩. 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

[9] Zou ZL, Zhang WH, Zhao ZH, Wei XG. The study of operating variables in soil washing with EDTA[J]. Envi-

- ronmental Pollution, 2009, 157(1): 229–236
- [10] 王显海, 刘云国, 曾光明, 周春华, 李欣, 樊霆, 左明. 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[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 1 008–1 012
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 农业科技出版社, 2000: 12–226
- [12] Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller P. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1): 57–61
- [13] 董汉英, 仇荣亮, 赵芝灏, 邹泽李, 张涛, 仇浩, 蔡信德. 工业废弃地多金属污染土壤组合淋洗修复技术研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(6): 1 126–1 133
- [14] Finzgar N, Leštan D. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA[J]. Chemosphere, 2007, 66(5): 824–832
- [15] Di Palma L, Ferrantelli P. Copper leaching from a sandy soil: Mechanism and parameters affecting EDTA extraction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(1/2): 85–90
- [16] Peters RW, Shem L. Use of Chelating Agents for Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil[C]. Environmental Remediation: Removing Organic and Metal Ion Pollutants, ACS Sympos. Series No. 509, 1992: 70–84
- [17] Kedziorek MAM, Dupuy A, Bourg ACM, Compere F. Leaching of Cd and Pb from polluted soil during the percolation of EDTA: Laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(11): 1 609–1 614
- [18] Andrade MD, Prasher SO, Hendershot WH. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2007, 147(3): 781–790
- [19] Sun B, Zhao FJ, Lombi E, McGrath SP. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA[J]. Environmental Pollution, 2001, 113(2): 111–120
- [20] Strawn DG, Sparks DL. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil[J]. Soil Science Society of American Journal, 2000, 64(1): 144–156
- [21] Polettini A, Pomi R, Rolle E. The effect of operating variables on chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment[J]. Chemosphere, 2007, 66(5): 866–877
- [22] Slavek J, Pickering WF. Extraction of metal ions sorbed on hydrous oxides of iron(III)[J]. Water Air and Soil Pollution, 1986, 28(1/2): 151–162
- [23] Peters RW. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 66(1/2): 151–210
- [24] Borggaard OK. Selective extractions of amorphous iron oxides by EDTA from Danish sandy loam[J]. European Journal of Soil Science, 1979, 30(4): 727–734

Research on the Wash Condition Using EDTA for a Heavy Metal Severely Contaminated Agricultural Soil

YANG Bing-fan^{1,2}, HU Peng-jie^{1*}, LI Zhu^{1,2}, CHEN Li-ke^{1,2}, WU Long-hua¹, LUO Yong-ming^{1,3}

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

Abstract: Batch leaching experiments were conducted to examine the effects of different EDTA concentrations, washing duration, liquid/solid ratios and washing cycles on the removal of heavy metals in a contaminated agricultural soil from Baiyin City, Gansu Province, and the fractions of heavy metals in tested soils were determined before and after EDTA washing. The results showed that EDTA washing effect was much effective with high concentration and liquid/solid ratios, long washing duration and more washing cycles in general. Considering the feasibility on sites, a series of washing parameters were selected, it was 5 mmol/L of EDTA, liquid/solid ratio 2.5 and 3 times of successive washing cycles with 1 h for each. The removal rates of tested heavy metals under the selected condition were 55.2% for Cd, 21.9% for Cu, 19.3% for Pb and 20.9% for Zn, respectively. The results indicated that soil washing with EDTA was an efficient method to remove heavy metals from agricultural soil. Sequential fractionations of treated and untreated soil samples showed that EDTA was effective in removing the exchangeable, carbonate and oxide forms of Cd, Cu, Pb, and Zn, but ineffective for the organic and residual forms of test heavy metals.

Key words: Agricultural soil, Heavy metal, EDTA, Washing