

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

王显海¹, 刘云国^{1*}, 曾光明¹, 周春华², 李欣¹, 樊霆¹, 左明³

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 3. 天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘要: 采用 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 作为萃取剂, 在一定的萃取条件下, 对 2 种尾矿土壤中重金属进行土壤柱萃取实验, 并采用优化的 BCR (European Community Bureau of Reference) 连续萃取方案对萃取前后的 Pb、Zn、Cu 和 Cd 进行形态分析. 研究 EDTA 对 4 种金属的萃取效率及萃取前后的形态变化特征. 结果表明, EDTA 能有效的从土壤中萃取该 4 种金属, 萃取效率依次为: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$; 金属的 4 种形态均能被 EDTA 萃取; 在浅层土壤中, EDTA 对酸可提态的金属的萃取效果尤为显著; 在深层土壤中, 酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态和残余态 4 种形态的金属萃取效果, 随着土壤柱深度的增加而降低.

关键词: EDTA; 化学萃取; 尾矿; 重金属; 金属形态

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-1008-05

Extraction of Heavy Metals from Contaminated Soils with EDTA and Their Redistribution of Fractions

WANG Xian-hai¹, LIU Yun-guo¹, ZENG Guang-ming¹, ZHOU Chun-hua², LI Xin¹, FAN Ting¹, ZUO Ming³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shengyan 110016, China; 3. Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: EDTA was used as extractant to leach Pb, Zn, Cu and Cd from tailing soils in soil columns. The redistributions of Pb, Zn, Cu and Cd were determined using the sequential extraction procedure of the optimized European Community Bureau of Reference (BCR) before and after extraction. The results indicated that EDTA was an effective extracting agent because of its strong chelating ability for different heavy metals. Percentage extractabilities of metal followed the sequence of $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$. The four fractions of metal could be extracted by EDTA and the proportions of Pb, Zn, Cu and Cd in the four fractions varied largely after EDTA extraction. The extraction efficiency of EDTA on the acid-extractable fraction was significant in shallow soil column, while in deeper soil column, a descent of the extraction efficiency on reduced, oxidizable and residual fractions was obtained. And heavy metals chelated by EDTA were more easily desorption by soil particles with the depth of the soil columns increased.

Key words: EDTA; extraction; tailing soil; heavy metal; fraction

我国南方地区具有丰富的金属矿产资源, 当前伴随矿产资源开发利用带来经济效益的同时, 也产生了令人堪忧的环境问题^[1]. 其中金属尾矿的堆存则是一个普遍存在的严重的环境污染源. 尾矿中重金属含量通常很高, 在环境中迁移转化将对周边环境及人类健康带来严重的危害. 因此矿区的土壤修复不可忽视.

目前, 理论上和技术上可行的污染土壤修复技术主要有植物修复、微生物修复、化学修复、物理修复和综合修复几大类^[2]. 化学萃取修复技术是较为适宜的永久去除重金属的技术之一^[3]. 据国内外研究可知, 目前最常用的化学萃取剂为乙二胺四乙酸 (EDTA). EDTA 对土壤中各种金属都有很强的螯

合能力, 对重金属的去除效果明显的高于等量水平的水和阳离子表面活性剂, 而且使用 EDTA 萃取重金属对土壤的物理结构及化学性质的影响远小于其它酸洗技术^[4]. 近年来, 国内外学者对 EDTA 萃取土壤中重金属的机理及影响因素, 如 pH、土壤类型、固液比和重金属的稳定性等, 做了大量的研究, 并取得了大量的成果^[5, 6]. 但对于 EDTA 土壤柱萃取过程中, 重金属迁移转化的动力学变化特征的研究还不够深入^[7].

收稿日期: 2005-06-16; 修订日期: 2005-09-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2001AA644020); 湖南省自然科学基金项目 (04JJ3013)

作者简介: 王显海 (1978~), 男, 硕士, 主要研究方向为重金属污染土壤修复.

* 通讯联系人, E-mail: liuyunguo@hnu.cn

1 材料与方法

1.1 土样的制备及理化性质分析

土壤样品采自于湖南永州铅锌矿和湖南车江铜矿尾矿堆存处 0~ 20cm 表层土壤. 土样带回实验室后, 风干, 去除杂物, 碾碎, 过 2mm 尼龙筛, 装瓶备用.

土壤的 pH 采用 PHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)测定. 有机质含量及土壤含水率采用土壤标准分析方法进行测定^[8]. 颗粒分析则采用 JL-1155 型激光粒度分布测试仪(四川轻工业研究院)测定. 测定土壤中总 Pb、总 Zn、总 Cu、总 Fe、总 Mn 和总 Cd 时, 先用 HNO₃-HF-HClO₃-H₂O₂ 消解, 消解液用火焰原子吸收分光光度计(FAAS, Perkin Elmer 700)测定, 同时做全程空白实验.

1.2 土壤柱萃取实验

本实验采用聚乙烯材料制成的圆柱柱, 高 40cm, 直径 5.5cm. 将风干后的土样, 填入柱中, 土壤柱高 30cm, 填充密度保持与原土壤一致, 土壤柱

底部放置 1 块尼龙布及 1 张 45μm 滤纸. 然后用蒸馏水润湿土壤, 静置 1 周, 使土壤柱接近外界条件.

在室温下(22~ 24℃), 采用 0.05mol·L⁻¹ EDTA 溶液对土壤柱进行化学萃取. 液面高度使用蠕动泵控制在土壤柱表面 5cm. 当底部收集到的萃取液达到 2 倍土壤体积时, 结束化学萃取实验, 整个萃取过程大概持续为 24h. 萃取后, 以 5cm 为单位, 对萃取后的土壤进行萃取效率及金属形态分析. 所有待测溶液, 用稀 HNO₃ 酸化, 4℃下贮存, 以测定各金属浓度.

1.3 金属形态分析

本实验采用优化的 BCR 连续萃取方法对萃取前后的土壤进行形态分析^[9], 萃取后的土壤以 5cm 为单位, 分别进行形态分析. 连续萃取后重金属 4 个形态浓度之和接近于用 HNO₃-HF-HClO₃-H₂O₂ 消解后测定的金属总浓度. 优化的 BCR 连续萃取实验如表 1.

所有实验均重复 3 次, 玻璃仪器用前均用 4mol·L⁻¹ HNO₃ 浸泡过夜.

表 1 优化的 BCR 连续萃取实验方案
Table 1 Optimized BCR sequential extraction procedure

步骤	形态	实验试剂与实验条件
1	酸可提取态	准确称取 1g 土样, 加入 40mL 的 0.11mol·L ⁻¹ HOAc, 在室温下(22±0.5)℃振荡 16h; 在 3 000r/min 下离心分离 20min, 上清液用于测定酸溶解态的金属浓度.
2	氧化物结合态	向步骤 1 后的剩余物加入 40mL 的 0.5mol·L ⁻¹ NH ₄ OH·HCl, 用 HNO ₃ 将 pH 值调至 1.5, 在室温下(22±0.5)℃振荡 16h; 在 3 000r/min 下离心分离 20min, 上清液用于测定铁-锰氧化物结合态的金属浓度.
3	有机结合态	向步骤 2 的剩余物中加入 10mL 的 H ₂ O ₂ (pH 2~ 3), 在室温下静置 1h; 再加热到(85±2)℃静置 1h; 然后再加入 10mL 的 H ₂ O ₂ 温度维持在(85±2)℃静置 1h; 最后加入 50mL 的 1mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc (pH 2), 在室温下(22±0.5)℃振荡 16h; 在 3 000r/min 下离心分离 20min, 上清液用于测定硫化物及有机结合态的金属浓度.
4	残余态	向步骤 3 中加入 3mL 的去离子水、7.5mL 6mol·L ⁻¹ 的 HCl 和 2.5mL 14mol·L ⁻¹ 的 HNO ₃ ; 20℃下静置过夜, 冷凝回流 2h, 冷却, 过滤, 测定残渣态金属浓度.

2 结果与讨论

2.1 土壤的理化性质

永州铅锌矿及车江铜矿尾渣土壤的理化性质如表 2. 可以看出, 尾渣土壤的重金属污染相当严重, 总 Pb、总 Zn、总 Cu 和总 Cd 的含量均远远超过国家标准(Pb ≤300mg·kg⁻¹、Zn ≤250mg·kg⁻¹、Cu ≤

100mg·kg⁻¹、Cd ≤0.6mg·kg⁻¹), 而且 pH 值较低, 有机质含量也较低, 不利于植物生长, 说明要在尾渣土壤上直接进行植物修复是比较困难的. 根据土壤的颗粒分布可以判断 2 种土壤均属于砂粉土. 由以上理化性质可知, 在该土壤上运用化学萃取技术去除重金属是实际可行的.

2.2 土壤柱萃取效率

表 2 土壤的理化性质
Table 2 Physical-chemical characteristics of the tailing soil

采样点	pH	有机质 /%	砂粒 /%	粉粒 /%	粘粒 /%	总 Pb /mg·kg ⁻¹	总 Zn /mg·kg ⁻¹	总 Cu /mg·kg ⁻¹	总 Cd /mg·kg ⁻¹	总 Fe /mg·kg ⁻¹	总 Mn /mg·kg ⁻¹
永州铅锌矿	4.8	6.4	24.0	69.4	6.6	6 871.8	2 981.7	546.5	110.3	361.2	78.5
车江铜矿	6.3	5.9	31.9	62.0	6.1	3 767.3	2 506.1	1 023.5	94.7	280.4	56.7

采用 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 对 2 尾矿土壤萃取, 对各种金属的萃取效率与土壤柱深度的关系如图 1 所示. 可知, EDTA 对 2 土壤中重金属均表现出较强的萃取效率, 这是因为 EDTA 有较强的络合能力, 易与金属形成稳定的 1:1 的络合物, Pb-EDTA、Zn-EDTA、Cu-EDTA 和 Cd-EDTA 的平衡常数分别达到 19.0、17.5、19.7 和 17.4^[10]. EDTA 对车江铜矿土壤中的 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的平均萃取效率分别为: 42.1%、42.9%、41.1% 和 61.3%; 对永州铅锌矿土壤依次为: 27.3%、45.4%、40.3% 和 46.6%. 4 种金

属中, EDTA 的萃取效率的顺序为: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$. EDTA 对车江铜矿土壤中 Pb、Cu 和 Cd 的萃取效率均高于永州铅锌矿, 这可能是由于车江铜矿土壤的 pH(6.3) 值高于永州铅锌矿土壤 pH(4.8). 据 Yu 和 Klarup 等研究, 当 $\text{pH} < 5$ 时, EDTA 容易发生质子化, 不利于 EDTA 与各金属元素螯合^[11]. 而 EDTA 对永州铅锌矿 Zn 的萃取效率却高于车江铜矿, 这可能是由于低的 pH 值有利于萃取部分与硫化物和有机物结合的 $\text{Zn}^{[12]}$.

由图 1 可知, 在相同的实验条件下, Pb、Cu 和

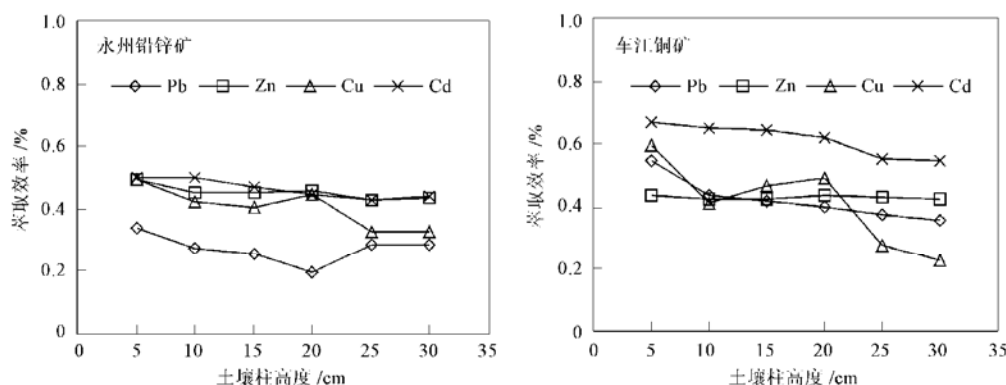


图 1 金属在不同土壤柱深度的萃取效率

Fig. 1 Extractability of Pb, Zn, Cu and Cd in soil columns by EDTA

Cd 3 种金属的萃取效率随着土壤柱深度不同呈现显著性差异 ($p < 0.01$), 产生差异的原因主要是土壤颗粒的重吸附. 由图 2 也可知, Pb、Cu 和 Cd 3 种金属的各个形态的浓度随着土壤柱深度的增加而升高, 说明从上层土壤溶解后的金属重新被下层土壤颗粒吸附, 而在有限的实验时间内, 这些被重新吸附的离子态金属不易被萃取下来. 而 Zn 的萃取效率随萃取深度增加不呈现出显著性差异. 由图 2 中可知, Zn 的各形态的浓度随土壤柱深度的增加基本上保持不变, 说明萃取后的 Zn 不易被土壤颗粒重新吸附.

金属的萃取效率还与土壤类型相关, 通常情况下, 粘粒和粉粒所占的比例越高, 越不利于金属的萃取, 因为这些土壤粒子表面往往含有大量的 Fe、Mn 和 Al 等金属氧化物, 容易吸附 EDTA 萃取下来的金属^[13]. 永州铅锌矿土壤的粘粒和粉粒含量高于车江铜矿(表 2), 所以前者的总金属萃取效率低于后者. 金属的重吸附还与其它因素有关, 如土壤中 1~0.02mm 内粒子的数量、土壤的总量、水力损失和金属的总浓度^[14].

2.3 萃取前后重金属的形态变化特征

Barona 等指出, EDTA 对土壤中重金属元素的萃取效率取决于污染土壤中重金属元素的种类以及重金属元素各种形态的分布情况^[15]. 由图 2 可知, 永州铅锌矿和车江铜矿尾渣土壤重金属元素的形态分布有明显的差异. 永州铅锌矿土壤中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的残余态均高于车江铜矿, 稳定的残余态金属与土壤粒子牢固结合, 在正常的环境条件下, 不易被萃取. 同时, 车江铜矿土壤中 4 种金属的酸可提取态所占比例明显高于永州铅锌矿土壤, 酸可提取态金属容易被 EDTA 释放出来. 所以车江铜矿土壤中的重金属比永州铅锌矿更容易被萃取(图 1).

萃取前, 永州铅锌矿土壤中的 Pb 主要以残余态与氧化物结合态存在, 所占比例分别为 57.4% 和 34.8%, 说明 Pb 与永州铅锌矿土壤形成了稳定的晶体结构或与粘土矿物牢固结合. 而车江铜矿土壤中 Pb 则主要以残余态, 氧化物结合态和酸可提取态存在, 分别为 37.0%、28.4% 和 26.5%. 萃取后, 2 种土壤中 Pb 的形态分布发生很大变化, 浓度均显著降低, 如图 2, 说明 EDTA 能够释放各种形态的 Pb. 永州铅锌矿土壤中氧化物结合态 Pb 由萃取前的 $2397.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 平均降为 $1340.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 降幅

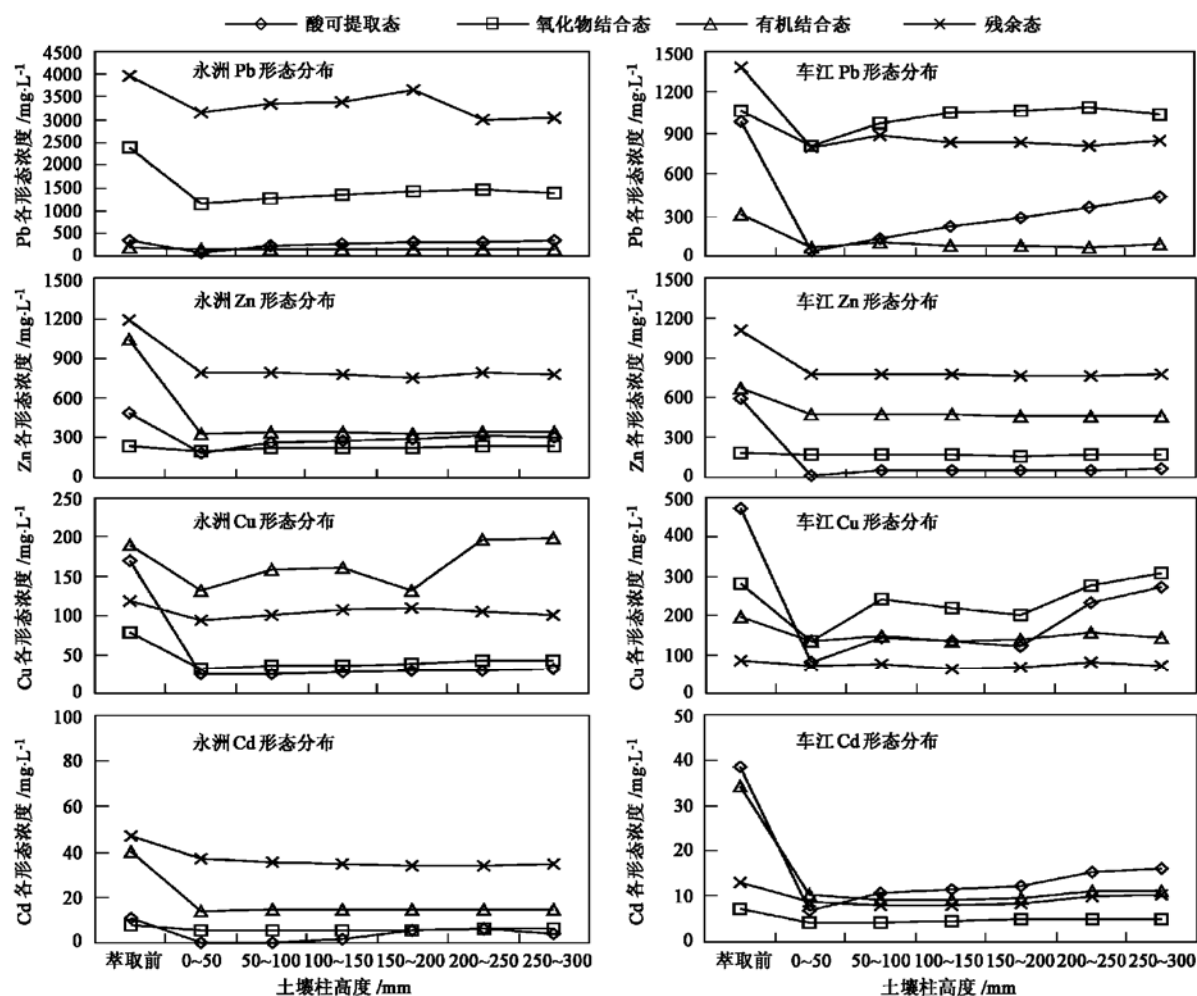


图 2 萃取前后土壤柱不同深度金属各形态的浓度

Fig. 2 Concentrations of metal fractions before and after EDTA extraction for soil columns

明显高于车江铜矿 ($1058.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 平均降为 $1006.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 一方面是由于前者 Pb 的总浓度高于后者, 另一方面是由于前者土壤中 Fe, Mn 的含量高于后者, 萃取过程中必然伴随着大量的 Fe, Mn 同时被萃取下来, 最终导致与 Fe, Mn 等氧化物结合的 Pb 大量减少^[16]. 永州铅锌矿土壤低的 pH 值(相对于土壤背景值)和高的有机质含量, 也有利于萃取液溶解部分与硫化物和有机物结合的 Pb^[12]. 实验结果显示, 永州铅锌矿土壤中 Pb 的萃取效率 (27.3%) 低于车江铜矿 (42.1%), 这主要是因为前者土壤中酸可提取态 Pb 为 4.9% 明显低于后者 26.5%, 而酸可提取态是最容易被萃取的金属形态. 同时 2 种土壤中残余态的 Pb 也都有一定程度的降低, 这是由于部分残余态的 Pb 伴随着硅酸盐的分散作用而被 EDTA 萃取^[15].

2 种试验土样中, 总 Zn 的含量及 Zn 的形态分

布相似. 以残余态、有机结合态和酸可提取态 3 种形式为主. EDTA 萃取后, 以上 3 种形态金属浓度表现出一致的下降趋势, 2 种土壤最终萃取效率也基本相同, 分别为 45.4% 和 42.9%. 另外值得注意的是, 萃取前后氧化物结合态的 Zn 浓度基本保持不变 (如图 2), 说明这部分 Zn 与土壤中氧化物形成了稳定的晶格矿物成分, 不易被 EDTA 释放.

永州铅锌矿土壤中 Cu 主要以酸可提取态和有机结合态为主, 分别为 30.5% 和 34.3%. 相对于 Zn 而言, Cu 更容易被土壤中的有机质吸附^[17]. 车江铜矿土壤中 Cu 则以酸可提取态为主, 占 45.8%. 萃取后, 车江铜矿浅层土壤中酸可提取态 Cu 显著降低, 但随着土壤深度增加, 酸可提取态的 Cu 又重新被土壤粒子吸附, 导致车江铜矿土壤 Cu 的最终萃取效率并不高. 其它形态的 Cu, 在 EDTA 萃取后均有一定程度的下降, 与永州铅锌矿土壤基本一致.

永州铅锌矿和车江铜矿土壤中有机结合态的 Cd 含量均较高, 分别占 37.7% 和 36.7%, EDTA 萃取后, 2 种土壤中有有机结合态的 Cd 都有较明显的下降, 这主要是由于较多的 Cd 与土壤中硫化物及有机物结合, 而 EDTA 则容易去除这部分 Cd, 同时, EDTA 对酸可提取态的 Cd 也有较好的萃取效果。

萃取后, 随着土壤柱深度的增加, 金属的各形态浓度均有所增加, 尤其表现在酸可提取态, 这主要有 3 个原因: ①随着土壤深度的增加, EDTA 由于已与上层土壤中金属发生作用, 至使到达下层土壤中的 EDTA 浓度下降, 萃取效果也随之降低, 这主要表现在萃取后深层土壤中氧化物结合态、有机结合态和残余态金属浓度均高于浅层土壤, 低浓度的 EDTA 是不利于萃取此 3 种稳定结合形态的金属; ②土壤颗粒的重吸附, 随着深度的增加, 微小的土壤粒子易于吸附离子态及螯合态 ($Me-EDTA$) 的金属, 这主要表现在, 酸可提取态金属浓度随深度增加显著升高; ③由于土壤的渗透性不太好, 水力作用不大, 萃取液的总量也不大, 使萃取速度较慢, 被萃取出的金属有充足的时间重新被土壤粒子吸附。

3 结论

(1) EDTA 是一种良好的化学萃取剂, 对 Pb、Zn、Cu 和 Cd 均表现出较好的萃取效果, 依次为 Cd > Zn > Cu > Pb。萃取后, Pb、Cu 和 Cd 随着深度的增加, 容易被土壤颗粒吸附, 使萃取效果也随之降低, 尤其 Cu 表现明显。Zn 的萃取效果则与土壤柱深度不呈现出相关性。

(2) 金属的 4 个形态, 均能被 EDTA 萃取。在浅层土壤中, EDTA 对酸可提取态金属的萃取尤为显著, 但随着土壤柱深度的增加, 酸可提取态也最容易被重新吸附。在深层土壤中, 氧化物结合态、有机结合态和残余态 3 种形态的金属萃取效果降低, 可能与 EDTA 浓度降低有关。

参考文献:

- [1] 龙键, 黄昌勇, 腾应, 等. 几种牧草对铜尾矿重金属的抗性 & 微生物效应[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(1): 159~164.
- [2] 周启星, 宋玉芳, 李培军, 等. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004. 23~24.
- [3] Wasay S A, Barrington S F, Tokunaga S, *et al.* Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by metals: soil flushing in columns[J]. Water Air and Soil Pollution, 2001, **127**: 301~314.
- [4] Davis A P, Singh I. Washing of Zinc(II) from contaminated soil column[J]. Journal of Environment Engineering, 1995, **121**: 174~185.
- [5] Brown G A, Elliott H A, Shastri N L, *et al.* Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soil[J]. Water Air Soil Pollut., 1992, **62**: 157~165.
- [6] David F, Alain B, Eduarda S, *et al.* Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experiment conditions[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, **459**: 245~256.
- [7] Kedziorek M A, Dupuy A, Bourg A C M, *et al.* Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA, laboratory column experiments modeled with a nonequilibrium solubilization step[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, **32**: 1609~1614.
- [8] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 环境科学出版社, 1992.
- [9] Sutherland R A, Tack F M G. Fractionation of Cu Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure[J]. Advances in Environmental Research, 2003, **8**: 37~50.
- [10] Sun B, Zhao F J, Lombi E, McGrath S P, *et al.* Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA [J]. Environ. Pollut., 2001, **113**: 111~120.
- [11] Yu J, Klarup D. Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate[J]. Water Air and Soil Pollution, 1994, **75**: 205~225.
- [12] Li Z B, Shuman L M. Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soils treated with EDTA[J]. The Science of the Total Environment, 1996, **191**: 95~107.
- [13] Zhuang J, Yu G R, Liu X Y, *et al.* Characteristics of lead sorption on clay minerals in relation to metal oxides [J]. Pedosphere, 2000, **10**(1): 11~20.
- [14] Zhao X L, Qing C L, Wei S Q, *et al.* Heavy metal runoff in relation to soil characteristics[J]. Pedosphere, 2001, **11**(2): 137~142.
- [15] Barona A, Aranguiz I, Elias A, *et al.* Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implication for the effectiveness of further clean-up procedure[J]. Environmental Pollution, 2001, **113**: 79~85.
- [16] Li Y T, Becquer T, Quantin C, Benedetti M, *et al.* Microbial activity indices: Sensitive soil quality indicators for trace metal stress[J]. Pedosphere, 2005, **15**(4): 409~416.
- [17] Zhang M K, Ke Z X. Copper and Zinc Enrichment in Different Size Fractions of Organic Matter from Polluted Soils [J]. Pedosphere, 2004, **14**(1): 27~36.