

有机配体浸提对汤山矿区污染土壤元素的溶出效应

丁竹红¹, 胡忻²

(1.南京工业大学环境学院, 江苏 南京 210009; 2.南京大学现代分析中心, 江苏 南京 210093)

摘要 采用3种有机配体(EDTA、DTPA、NTA)对来自南京市汤山废弃铜矿区的重金属污染土壤进行浸提,并且通过改进的BCR连续提取法分析了残留土壤样品中重金属元素以及Fe、Al形态。结果表明,有机配体的存在导致Cu、Zn、Ca、Mg、Mn元素的浸提率明显增加。其中Cu提取率分别为对照的8.08(EDTA)、8.15(DTPA)和5.40(NTA)倍,Zn的提取率分别为对照的10.5(EDTA)、5.75(DTPA)和3.63(NTA)倍。EDTA和DTPA对矿物元素的溶出作用高于NTA。配体对Mg的影响较其他元素小。EDTA、DTPA和NTA对重金属元素的4种形态均有浸提作用,配体的提取对酸溶/可交换态及可还原态影响较大。对于Zn而言,各有机配体处理可还原态下降的倍数最多,其次是酸溶/可交换态以及可氧化态,对于Pb而言,各有机配体的处理导致酸溶/可交换态下降的倍数最多,对于Cu而言,EDTA处理组酸溶/可交换态和可还原态下降倍数较多分别为对照组的71.8%和71.9%,DTPA处理组可还原态下降倍数较多为对照组的75.1%。有机配体处理导致酸溶/可交换态Fe、Al含量的下降。

关键词 重金属; 矿质元素; 有机配体; 浸提; 形态分布

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)10-2075-05

Extraction of Metals Using EDTA, DTPA and NTA and Its Effects on Metals' Fractions

DING Zhu-hong¹, HU Xin²

(1.School of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2.Center of Modern analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract Metals in polluted soils from disused copper mining area were extracted using EDTA, DTPA and NTA. After extraction, metals (Cu, Zn, Pb, Fe and Al) in different phases were analyzed by modified BCR sequential extraction procedure. The extraction efficiency of metals increased evidently at the presence of EDTA, DTPA and NTA. The extraction efficiency was 8.08(EDTA), 8.15(DTPA) and 5.40(NTA) times of the control for Cu, and 10.5(EDTA), 5.75(DTPA) and 3.63(NTA) times of the control for Zn. Mg was only slightly affected compared to other elements, and its extraction efficiency was 1.28(EDTA), 1.21(DTPA) and 1.12(NTA) times of the control. However, Mn and Fe were impacted severely, and the extraction efficiency of Fe was 11.3(EDTA), 21.7(DTPA) and 2.33(NTA) times of the control. All the fractions tested could be affected by the extraction using EDTA, DTPA and NTA. Exchangeable fraction and reducible fraction of the metals (Cu, Zn, Pb) significantly reduced due to the extraction with the three ligands. After extraction, reducible fraction of Zn was only 19.9%(EDTA), 18.6%(DTPA) and 22.3%(NTA) of the control and exchangeable Pb was 64.3%(EDTA), 49.5%(DTPA) and 82.4%(NTA) of the control. For EDTA and DTPA treatment, reducible fraction of Cu was only 71.9% and 75.1% of the control. Extraction with the three ligands also resulted in the decrease of the contents of exchangeable/acid-extractable Fe and Al. The extraction using organic ligands(EDTA, DTPA and NTA) resulted in the increase of the dissolution of both the target heavy metals (Cu, Zn, Pb) and other metals (Al and mineral elements - Ca, Mg, Mn, and Fe), and the extraction decreased the bioavailable fractions of the heavy metals.

Keywords heavy metals; mineral elements; organic legends; extraction; fraction and distribution

螯合剂可以通过与土壤溶液中的重金属离子结合,改变重金属在土壤中的存在形态,使重金属从土

壤颗粒表面解吸,由不溶态转化为可溶态,从而大大活化土壤中的重金属,为淋洗或植物的吸收创造有利条件^[1-2]。因此,在重金属污染土壤的物理化学法和植物修复法中,螯合剂,尤其是以EDTA为代表的氨基多羧酸类(aminopolycarboxylic acids,APCAs)螯合剂受到广泛的关注^[3-6]。目前在这些螯合剂的研究上,主

收稿日期:2009-03-17

基金项目:污染控制与资源研究国家重点实验室开放研究基金(PCRRF06001),国家自然科学基金(20607010)

作者简介:丁竹红(1977—),女,江苏大丰人,讲师,主要从事元素形态分析及生态毒理研究。E-mail: dzhuhong@sohu.com

要关注螯合剂对重金属的化学提取率或诱导植物提取率以及螯合剂的残留与迁移以及可能造成的土壤和地下水的二次污染问题,但对螯合剂应用对土壤基本性质以及矿物元素的影响、螯合剂的应用之后的土壤中元素存在形态的变化仍需要进一步的研究^[7-8]。由于螯合剂对金属元素的非专一性,在活化重金属的同时也活化了土壤中的其他矿物元素,使这些元素的淋失量增加。Wu 等^[9]的研究表明,进入土壤的 EDTA 有 68%与目标金属离子结合,剩下的 32%则与其他离子结合。这种非选择性的溶出除了降低螯合剂的作用效果还可能导致生态风险。螯合剂对重金属的化学提取率或诱导植物提取后重金属在土壤中的存在形态尤其是生物可利用形态的研究对于评价修复土壤的可持续利用也是一项重要内容。

本文通过浸提试验,研究有机配体 EDTA、DTPA 和 NTA 对铜矿区污染土壤中重金属的浸提效率以及矿物元素的溶出作用,浸提对重金属以及 Fe、Al 形态的效应,为有机配体应用风险评价提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

土壤样品采集自汤山废弃铜矿区。土壤样品经风干,剔除杂物,磨碎过 18 目尼龙筛,装入玻璃瓶放在阴凉干燥处待用。

1.2 土壤样品基本理化性质

(1)用 BaCl₂ 快速交换法测定土壤阳离子交换容量(CEC),用常规方法^[10]测定样品 pH 值、有机碳含量,结果见表 1。

(2)土壤样品中重金属元素以及矿物元素总量分析。将风干的土壤样品过 100 目筛,取 0.125 g 分别置于 25 mL 带有盖子的聚四氟乙烯烧杯,加入浓硝酸(2 mL)、氢氟酸(1 mL)和浓高氯酸(0.5 mL)于电热板加热消化,至白烟赶尽,冷却,残留物用 7% HCl 溶解,定容,待测。样品设置平行。结果见表 1。

1.3 土壤样品中重金属元素的提取及形态分析试验

分别称取 3 g 土壤样品放入 50 mL 的离心管中,向各离心管中加 30 mL 含有 0.01 mol·L⁻¹ 硝酸钾的浸

提剂 EDTA(二钠盐)、DTPA、NTA(DTPA 和 NTA 以原形通过加氢氧化钠配置溶液 pH 为 5)。螯合剂按照与各土样中重金属 Cu、Pb、Zn 总摩尔数 1:1 使用。同时以 0.01 mol·L⁻¹ 硝酸钾对土样进行浸提作为对照(CK),固液比同前。各处理在室温振荡提取 24 h,然后置于离心机中以 4 000 r·min⁻¹ 的速度离心分离 15 min,将上清液移入洁净的离心管,待测。样品设置平行。

浸提之后将残留土样风干,采用改进的 BCR 连续提取法^[11]分析残留土壤样品中重金属元素 Cu、Pb、Zn 的酸溶/可交换态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3),并以王水浸提分析残余态(F4)。同时分析 Fe、Al 的酸溶/可交换态含量。样品设置平行。

1.4 土壤样品中重金属元素分析

通过 ICP-MS(Perkin-Elmer, Elan 9000)测定各元素的含量。

1.5 统计

平均值和标准偏差通过 Microsoft Office Excel 2003 进行计算。通过 SPSS13.0 进行单因素方差分析,当不同处理之间存在显著性差异时,通过 LSD 检验进行多重比较。

2 结果与讨论

2.1 土壤样品中重金属以及矿物元素提取率

表 2 显示不同有机配体对土壤样品重金属以及矿物元素的提取率,有机配体的存在明显增加了各金属的浸提率。各有机配体对 Cu、Pb 提取率的高低顺序为 DTPA>EDTA>NTA,对 Zn 提取率的高低顺序为 EDTA>DTPA>NTA,这可能主要与重金属与有机配体的络合常数有关。对于这 3 种重金属而言,与 DTPA 的络合常数均高于与 EDTA 的络合常数,而与 NTA 的络合常数远小于前两者。但由于重金属从土壤固相的释放受到很多因素的制约,Zn 提取率的变化与络合常数大小不一致。3 种重金属中 Cu 的提取率最大,而 3 种有机配体对 Cu 的络合常数也均高于对 Pb 和 Zn 的络合常数。总体而言,本研究中 3 种重金属的提取率均比较低(<5%),这可能是由于配体使用浓度比较低以及大量溶出的 Ca²⁺的竞争作用的缘故^[12]。

与对照相比,EDTA 和 DTPA 的存在明显增加 Mn、Fe 的溶出。3 种配体对 Mn、Fe 的溶出作用为 DTPA>EDTA>NTA,这与它们与 3 种配体的络合常数大小一致。Ca、Mg、Al 的溶出在有机配体 DTPA、NTA 和 EDTA 的存在下也有一定的增加,其中 Ca 提取率分别为对照的 2.03(EDTA)、1.96(DTPA)和 1.63(NTA)

表 1 土壤样品的基本理化性质

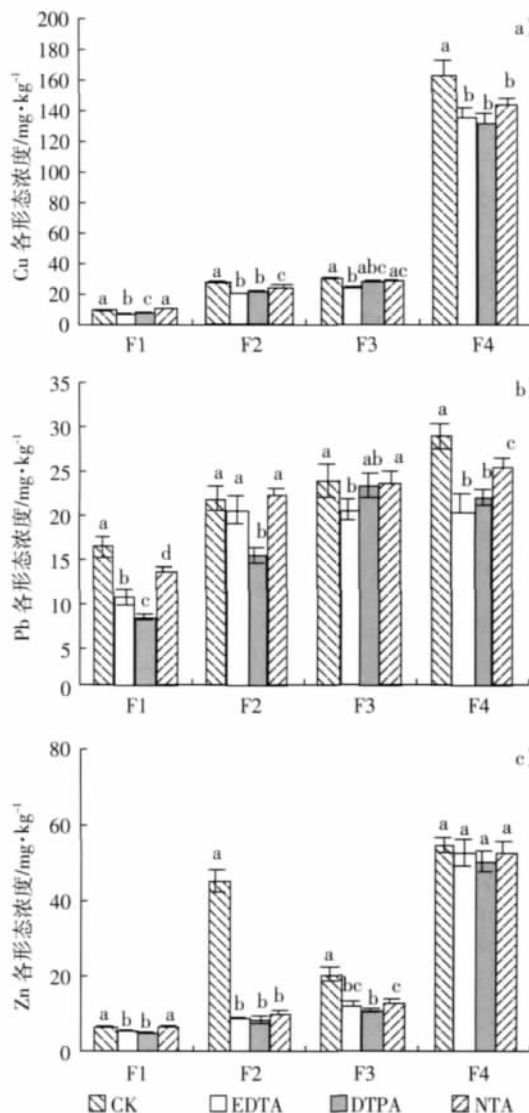
Table 1 Physicochemical properties of the test soil

pH	CEC/ cmol·kg ⁻¹	OM/ %	Cu	Pb	Zn	Ca	Mg	K	Mn	Fe	Al
			/mg·kg ⁻¹			/g·kg ⁻¹					
7.36	69.0	0.85	462	267	684	37.6	7.14	8.07	1.11	30.9	36.1

倍, Mg 的提取率分别为对照的 1.28(EDTA)、1.21(DTPA)和 1.12(NTA)倍, Al 的提取率分别为对照的 2.60(EDTA)、2.60(DTPA)和 2.20(NTA)倍。对照组 Ca、Mg 也有相当的溶出, 这可能与土壤中 Ca、Mg 的可溶性化学形态含量高于其他几种金属元素有关。EDTA 和 DTPA 的存在下, Ca、Mg、Al 溶出率增加的倍数远小于 Mn、Fe。

2.2 土壤重金属元素形态变化

与对照相比, 经有机配体的提取后, Cu、Pb 和 Zn 各形态含量均降低; EDTA 和 DTPA 对各形态的提取高于 NTA(图 1), 这与 2.1 的结果中 NTA 对 3 种金属的提取率低于 EDTA、DTPA 相对应。Zn 的形态分布被明显改变, 与对照相比, 配体浸提后可还原态大大降低, 而以残渣态为主要形态; 浸提之后各有机配体处理组可还原态含量分别为对照组的 19.9%(EDTA)、18.6%(DTPA)和 22.3%(NTA); 可氧化态 Zn 含量也大大下降(表 3)。对于 Pb 而言, 各有机配体的处理导致酸溶/可交换态下降的倍数最多, 分别为对照组的 64.3%(EDTA)、49.5%(EDTA)和 82.4%(EDTA)。对于 Cu 而言, EDTA 处理组酸溶/可交换态和可还原态下降倍数高于其他两种形态; DTPA 处理组可还原态下降倍数较多为对照组的 75.1%。因此, 有机配体的提取影响较大的主要是酸溶/可交换态以及可还原态。对于改进的 BCR 连续提取而言, 第一步分析的主要是可交换态以及碳酸盐形态, 第二步分析的主要是水合氧化物/氧化物以及铁锰氧化物结合形态, 第三步分析的主要是硫化物结合形态以及有机结合形态, 但也有相当一部分硫化物不能够在第三步释放^[13]。对于吸附在交换性复合体上的金属离子而言, 很容易与有机配体作用而释放。而在近中性条件下, 相对于硫化物等结合形态而言, 碳酸盐具有较高的释放潜力: $\text{MeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 。因此, 酸溶/可交换态是配体浸提过程中主要的可浸提形态之一。有机配体亦可以作用于氧化物表面, 导致金属离子的释放。



相同字母表示对于同一个形态不同配体浸提之间没有显著性差异($P=0.05$)

The same letters are not significantly different at $P=0.05$ between the same fraction of different treatment according to the LSD test

图 1 有机配体浸提之后土样中重金属 Cu、Pb 和 Zn 各形态的含量

Figure 1 Distribution of heavy metals analyzed by modified BCR sequential extraction procedure in the soils after extraction by EDTA, DTPA and NTA

表 2 土壤样品重金属元素以及矿物元素提取率(\pm SD $n=3$, %)

Table 2 Extraction efficiency of heavy metals and selected mineral elements(\pm SD $n=3$, %)

项目	Cu	Pb	Zn	Ca	Mg	Mn	Al	Fe
CK	0.40±0.01 ^a	0.86±0.03 ^a	0.08±0.01 ^a	3.87±0.12 ^a	2.24±0.06 ^a	—	0.005±0.001 ^a	0.003±0.001 ^a
EDTA	3.23±0.17 ^b	1.62±0.05 ^b	0.84±0.09 ^b	7.84±0.19 ^b	2.86±0.15 ^b	1.65±0.08 ^a	0.013±0.003 ^b	0.034±0.004 ^b
DTPA	3.26±0.22 ^b	2.84±0.11 ^c	0.46±0.04 ^c	7.57±0.28 ^b	2.70±0.09 ^{bc}	1.78±0.12 ^a	0.013±0.001 ^b	0.065±0.007 ^c
NTA	2.16±0.08 ^c	0.63±0.02 ^d	0.29±0.01 ^d	6.29±0.21 ^c	2.50±0.12 ^c	0.30±0.05 ^b	0.011±0.002 ^b	0.007±0.002 ^a

注 相同字母表示对于同一个元素不同浸提之间没有显著性差异($P=0.05$)。

表 3 提取后土壤样品中重金属元素各形态含量与对照组相应形态含量比值

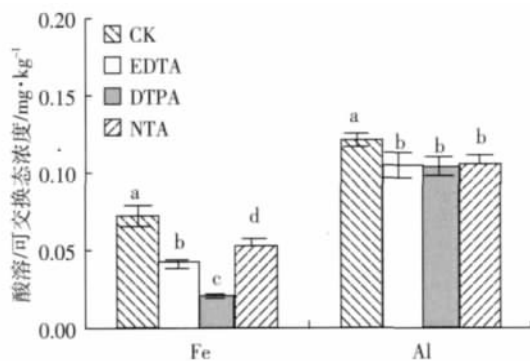
Table 3 Ratio of contents of heavy metals extract by modified BCR sequential extraction procedure in ligands treatment and that in the control

	Cu				Pb				Zn			
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
EDTA/CK	0.718	0.719	0.836	0.834	0.643	0.943	0.859	0.734	0.819	0.199	0.618	0.963
DTPA/CK	0.846	0.751	0.923	0.815	0.495	0.698	0.980	0.755	0.752	0.186	0.526	0.921
NTA/CK	0.991	0.887	0.963	0.883	0.824	1.01	0.988	0.871	0.940	0.223	0.627	0.968

总体而言,有机配体浸提导致潜在的生物可利用形态含量的下降。

2.3 酸溶可交换态 Fe 和 Al 含量的变化

有机配体处理组 Fe 和 Al 酸溶/可交换态含量均低于对照。对于各配体处理组而言,Fe 和 Al 酸溶/可交换态含量呈 DTPA<EDTA<NTA 的规律,但 Fe 更明显。Fe 酸溶/可交换态分别为对照组的 57.8%(EDTA)、27.9%(DTPA)和 74.5%(NTA)。这表明大部分的酸溶/可交换态 Fe 被 DTPA 所浸提。Fe 在土壤溶液中常以螯合态存在,天然螯合铁保持的 Fe 浓度一般远高于仅与无机铁化合物处于平衡状态的离子铁浓度。对于 Al 而言,能够释放的主要是交换性复合体上吸附的 Al。对于本试验而言,有机配体的存在导致 Al 酸溶/可交换态含量下降,但各配体之间差异不明显。



相同字母表示对于同一个元素不同配体浸提之间没有显著性差异($P=0.05$)

The same letters are not significantly different at $P=0.05$ between the same element of different treatment according to the LSD test

图 2 有机配体浸提之后土样中酸溶/可交换态 Fe 和 Al 的含量

Figure 2 Exchangeable/acid-extractable fraction of Fe and Al analyzed by modified BCR sequential extraction procedure in the soils after extraction by EDTA, DTPA and NTA

3 结论

(1)有机配体的存在明显增加各金属的浸提率,对 Cu、Pb 提取率的高低顺序为 DTPA>EDTA>NTA,对 Zn 提取率的高低顺序为 EDTA>DTPA>NTA。

(2)有机配体的存在明显导致矿物元素的溶出,EDTA 和 DTPA 对矿物元素的溶出作用高于 NTA;且

配体对 Mg 的影响较其他元素小。

(3)EDTA、DTPA 和 NTA 对重金属元素 4 种形态均有浸提作用,对酸溶/可交换态以及可还原态影响较大。总体而言,有机配体浸提导致潜在的生物可利用形态含量的下降。

(4)有机配体处理组导致酸溶/可交换态 Fe、Al 含量的下降。

参考文献:

- [1] 可欣,李培军,巩宗强,等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展[J]. 生态学杂志, 2004, 23(5): 145-149.
KE Xin, LI Pei-jun, GONG Zong-qiang, et al. Advances in flushing agents used for remediation of heavy metal contaminated soil [J]. Chinese Journal of Ecology, 2004, 23(5): 145-149.
- [2] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils[J]. *J Hazard Mater*, 1999, 66: 151-210.
- [3] Zhou D M, Chen H F, Cang L. Ryegrass uptake of soil Cu/Zn induced by EDTA/EDDS together with a vertical direct-current electrical field[J]. *Chemosphere*, 2007, 67: 1671-1676.
- [4] Evangelou M W H, Bauer U, Ebel M, et al. The influence of EDDS and EDTA on the uptake of heavy metals of Cd and Cu from soil with tobacco *Nicotiana tabacum*[J]. *Chemosphere*, 2007, 68: 989-1003.
- [5] Luo C L, Shen Z G, Li X D. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS[J]. *Chemosphere*, 2005, 59: 1-11.
- [6] 孙小峰,吴龙华,骆永明.有机修复剂在重金属污染土壤修复中的应用[J].应用生态学报, 2006, 17(6): 1123-1128.
SUN Xiao-feng, WU Long-hua, LUO Yong-ming. Application of organic agents in remediation of heavy metals contaminated soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2006, 17(6): 1123-1128.
- [7] 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[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 1008-1012.
WANG Xian-hai, LIU Yun-guo, ZENG Guang-ming, et al. Extraction of heavy metals from contaminated soils with EDTA and their redistribution of fractions [J]. Environmental Science, 2006, 27(5): 1008-1012.
- [8] 秦普丰,廖柏寒,雷鸣,等. 两种形态分析法对 EDTA 萃取前后土壤重金属的生物可利用性研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 722-727.
QIN Pu-feng, LIAO Bo-han, LEI Ming, et al. Bioavailabilities of heavy metals in two contaminated soils before and after extracted with EDTA using two sequential extraction procedures[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(3): 722-727.

- [9] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, et al. EDTA enhanced phyto remediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk[J]. *Agricultural Ecosystem Environment*, 2004, 102 : 307-318.
- [10] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M]. 北京 :中国农业出版社, 2000 : 13-14, 108-109.
- LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Chinese Agricultural Science and Technology Press, Beijing :2000: 13 - 14,108-109.
- [11] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Application of a modified BCR sequential extraction(three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material(CRM483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content [J]. *J Environ Monit*, 2000, 2 :228-233.
- [12] Nowack B. Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(19) :4009-4016.
- [13] Palma L D, Ferrantelli P. Copper leaching from a sandy soil : Mechanism and parameters affecting EDTA extraction[J]. *J Hazard Mater*, 2005, B122 :85-90.