

利用生物可降解螯合剂[S,S]-乙二胺二琥珀酸浸提沉积物中重金属的影响因素研究

罗璐瑕¹, 胡 忻²

(1. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 南京大学现代分析中心, 江苏 南京 210093)

摘 要:近年来,螯合剂[S,S]-乙二胺二琥珀酸因具有良好的生物降解性及较强的金属螯合能力在重金属污染土壤淋洗修复和诱导植物修复等方面运用受到广泛关注。但[S,S]-乙二胺二琥珀酸应用于沉积物中重金属提取的研究较少。本文通过分批提取实验研究了[S,S]-乙二胺二琥珀酸提取水系沉积物中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的影响因素如提取时间、pH、螯合剂量、固液比等的效应。结果表明,沉积物的 4 种重金属[S,S]-乙二胺二琥珀酸提取的最佳提取时间因元素及土壤特性有差异,但提取时间 24 h 4 种金属都能得到较好的提取率。重金属的螯合提取率无显著的 pH 依赖性。固液比对 4 种重金属的提取率无明显影响。沉积物重金属与螯合剂化学剂量的摩尔比增大能提高重金属的提取率。根据成本效益原则,24 h 提取时间、中性范围 pH 和大于 1 的螯合剂与沉积物中重金属化学剂量的摩尔比建议可作为[S,S]-乙二胺二琥珀酸提取沉积物中重金属的合适条件。

关键词:沉积物;重金属;[S,S]-乙二胺二琥珀酸;浸提

中图分类号:X830.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-0932-05

Factors Affecting the Extraction of Heavy Metals in Sediments Using Biodegradable [S,S]-ethylene diamine disuccinic acid

LUO Lu-xia¹, HU Xin²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Center of Material Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A biodegradable chelating agent, [S,S]-stereoisomer of ethylenediamine disuccinate ([S,S]-EDDS), has been investigated as a potential washing/leaching agent to replace ethylenediaminetetraacetic acid for the extraction of heavy metals from contaminated soils and sediments in recent years, but few studies have been reported on the controlling factors during the extraction. In this study, factors affecting the extraction of heavy metals in sediments using [S,S]-EDDS was studied through batch extraction experiments. The time required to achieve maximum metal extraction from the sediments was different among extracted heavy metals, however, 24 h could get a compromise higher extraction efficiency for the extracted metals. Extraction solution pH was not the dominant factor governing the release of Cu, Zn, Cd and Pb from sediments when chelating agent was used. The extractable percentage of heavy metals under different solid-liquid ratios showed no significant difference at neutral pH. The increase of stoichiometric molar ratios of chelator to extracted heavy metals could improve the metal extraction efficiency at neutral pH. But higher ratio of chelator to metal would leach more mineral elements from sediments. According to the cost efficiency, it was suggested that the compromise experimental conditions were 24 h extraction time, neutral pH, and above 1 of the stoichiometric molar ratios of chelator to extracted heavy metals.

Keywords: semidments; heavy metal; [S,S]-ethylene diamine disuccinic acid; extraction

螯合剂 EDTA 常用于重金属污染的环境介质(如土壤、沉积物等)的淋洗/浸提修复和迁移性预测研

收稿日期:2007-07-06

基金项目:水文水资源与水利工程科学国家重点实验室开放研究基金(2005407111); 国家自然科学基金(20607010)

作者简介:罗璐瑕(1984—),女,硕士研究生,主要从事重金属污染修复理论与技术研究。

通讯作者:胡 忻 E-mail:huxin2000@sohu.com

究^[1-3]。然而,由于其存在生物降解性差,可能会导致二次污染等问题。生物可降解的螯合剂[S,S]-乙二胺二琥珀酸([S,S]-ethylene diamine disuccinic acid,以下简称 EDDS)具有与 EDTA 相似的金属螯合能力因而受到广泛的关注^[4-6]。如近年来已开展了 EDDS 生物可降解、土壤中重金属元素 EDDS 提取的影响因素和提取效率研究^[7-13]。但目前 EDDS 应用于沉积物中重金属

提取的研究较少^[14]。沉积物中污染物的迁移性预测和修复无论是对控制内源污染负荷释放还是预测沉积物疏浚时对环境潜在的二次污染都具有重要的社会经济环境意义。众所周知,除了被提取介质的性质外,环境条件如 pH、螯合剂量、固液比、提取时间等因素会影响螯合剂的提取效率^[15,16]。

在 EDDS 广泛应用于沉积物之前,有必要研究这些因素对 EDDS 提取沉积物重金属的影响,为 EDDS 用于沉积物重金属环境行为研究提供参考。因此,本文选择两种沉积物为研究对象,探讨 pH、螯合剂量、固液比、提取时间等因素对 EDDS 提取沉积物重金属提取效率影响。

1 实验材料和方法

1.1 沉积物

供试沉积物样品分别取自湖南郴州柿竹园矿田汇水区和广东阳春矿田汇水区(以下分别简称 HN 和 GD)。湿样品经过风干、碾碎和过 2 mm 筛后保存。污泥的部分理化特性列于表 1。

1.2 重金属提取

(1)时间效应实验 取两种沉积物样,固液比为 1: 50 g·mL⁻¹,每克沉积物加入螯合剂 EDDS 量为(沉积物 HN 和 GD 中 Cu、Zn、Cd、Pb 的含量之和分别为 10.0 μmol·g⁻¹、28.4 μmol·g⁻¹,两种沉积物每克样品螯合剂加入量取两者均值 20 μmol)。具体操作:称取 2.0 g 样品置于 120 mL 离心管中,加入螯合剂 EDDS 浓度为 400 μmol·L⁻¹ 的 0.01 mol·L⁻¹KNO₃ 溶液 100 mL (0.01 mol·L⁻¹KNO₃ 调节离子强度)。室温条件下分别水平往返振荡 (转速 150 r·min⁻¹)6、12、24、36、48、60、72、96 h 后,3 800 r·min⁻¹ 离心 15 min,上清液用 0.45 μm 滤膜过滤,保留待测。每个样平行处理。

(2)pH 效应实验 称取 2.0 g 样品置于 120 mL 离心管中,加入螯合剂 EDDS 浓度为 400 μmol·L⁻¹ 的 0.01 mol·L⁻¹KNO₃ 溶液 100 mL。用 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 或 1 mol·L⁻¹ NaOH 调节溶液的 pH 值到 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0。在室温条件下水平往返振荡 (转速 150 r·min⁻¹)振荡 24 h 后,离心,操作同(1)。

(3) 固液比效应实验 分别称取 10.0、4.0、2.0 g 样品置于 120 mL 离心管中,加入螯合剂 EDDS 浓度为 400 μmol·L⁻¹ 的 0.01 mol·L⁻¹KNO₃ 溶液 100 mL (固液比分别为 0.1、0.04、0.02 g·mL⁻¹)。在室温条件下振荡 24 h 后,离心,操作同(1)。

(4) 螯合剂浓度效应实验 分别称取 4.0 g HN 样品置于 120 mL 离心管中,分别加入螯合剂 EDDS 浓度为 400、2 000、4 000 μmol·L⁻¹ 的 0.01 μmol·L⁻¹ KNO₃ 溶液 100 mL (即每克沉积物 EDDS 加入量分别 10、50、100 μmol)。在室温条件下振荡 24 h 后,离心,操作同(1)。

1.3 金属含量测定

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Elan 9000, PerkinElmer, USA) 测定 I 待测液中的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量。

2 结果与讨论

2.1 浸提时间对重金属提取效应的影响

EDDS 提取沉积物中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的时间效应如图 1 所示。沉积物 HN 的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的提取量在 24 h 后取得最大值,随后变化不大。沉积物 GD 的 Zn、Cd 和 Pb 在 24 h 后达到最大提取量,而 Cu 的提取量在整个实验 96 h 的过程中一直增加。Tandy 等报道通过可降解螯合剂对污染土壤的重金属提取,达到最大提取效率的最佳提取时间是 24 h^[10]。而

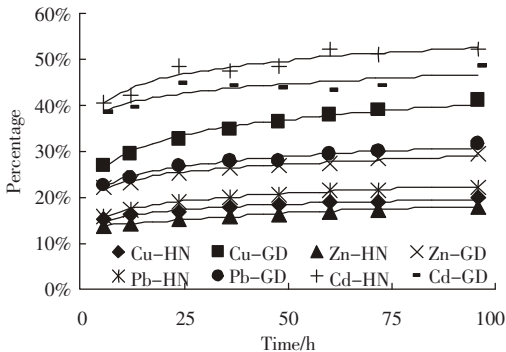


图 1 浸提时间对重金属提取效率的影响
Figure1 Effect of extraction time on the extraction efficiency of heavy metals in sediments

表 1 供试沉积物的部分理化特性及金属元素背景值 Table 1 Physicochemical properties and background values of metals in sediments								
	pH	CEC/ cmol·kg ⁻¹	Org.C/ %	Cu/ μg·g ⁻¹	Zn/ μg·g ⁻¹	Pb/ μg·g ⁻¹	Cd/ μg·g ⁻¹	Σ(Cu、Zn、Cd、Pb)/ μmol·g ⁻¹
HN	7.0	19.9	0.24	78.6	373	636	2.3	10.0
GD	7.7	28.5	0.40	1 230	498	285	4.0	28.4

Vandevivere等的结果显示在不考虑土壤类型的条件下,污染土壤中重金属的最佳提取时间是:Pb为1 d、Zn为3 d、Cu为6 d^[14]。最佳提取时间必须与提取效率和成本效率相互协调。因此,根据本实验浸提时间对重金属提取效率的影响结果,建议24 h可作为折中的最佳提取时间。

由图1还可看出,EDDS对两种沉积物重金属的提取效率不同。如HN中Cu、Pb、Zn的提取率要比GD的低,而HN中Cd的提取率比GD的高,这可能与两种沉积物重金属的含量有关。GD样品中4种重金属含量为 $28.4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,而HN中仅为 $10.0 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,但两者所添加的螯合剂量相同。因而可以推断螯合剂的用量影响提取率。EDDS对两种沉积物重金属的提取率顺序不同。如沉积物HN中重金属的提取效率顺序是: $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$,而对沉积物GD中重金属的提取效率顺序为: $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$ 。这与溶液中EDDS络合 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的顺序不一致,文献报道EDDS与溶液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 络合稳定常数分别为:18.4、13.5、12.7、10.8^[17]。这表明提取效率受沉积物理化性能的影响,可能与沉积物中重金属的赋存形态有关。

2.2 提取pH对重金属提取效率的影响

EDDS在不同的pH梯度提取两种沉积物中Cu、Zn、Cd和Pb的效率如图2所示。从图中可以看出pH4时提取率较高外,重金属的提取率不具有显著的pH依赖性。通常而言,pH值影响土壤、沉积物等介质中重金属的赋存形态。低pH值有利于重金属淋洗,而pH值高,重金属易沉淀。文献表明pH对无机盐类和有机螯合剂提取重金属的影响不同。无机盐类浸提污染土壤中重金属具有pH依赖性^[18]。但有机螯合剂浸提污染土壤中重金属pH依赖性不显著。如Qin等报道低分子量的有机酸对土壤重金属的解吸附有显著作用,但pH相关性不明显^[19]。这与Tandy以及Vandevivere的研究相一致^[10,14]。S,S-EDDS是一种带有6个电子基团的螯合物,2个供电基团分布在氮原子上,其余4个电子基团分布在4个羧基上,而这些羧基只有在脱氢后才能和重金属离子反应。S,S-EDDS分子和绝大部分重金属离子形成螯合物时的结合比例是1:1。1个S,S-EDDS分子和1个重金属离子之间形成环状结构化学键紧紧地包围在重金属离子周围,从而使重金属离子从土壤中解吸出来。这一反应的关键就是羧基的脱氢反应。pH变化改变S,S-EDDS形态,如pH由酸性到碱性,以 $\text{H}_2[\text{S,S-EDDS}]^{2-}$

主要形式存在逐渐向 $[\text{S,S-EDDS}]^{4-}$ 过渡^[20]。因而S,S-EDDS能在非常广的pH范围内与Cd、Pb、Zn、Cu等重金属离子形成稳定的螯合物,表现为不具有pH依赖性。土壤矿质元素特别是Fe、Ca影响螯合剂浸提重金属的pH效应。由于Fe(II)很容易被氧化成Fe(III),故所提取的Fe为Fe(III)的[S,S]-EDDS螯合。其稳定常数为22.0,远高于Cu(18.4)、Zn(13.5)、Pb(12.7)、Cd(10.8)、Mg(5.8)、Ca(4.2)。因而在pH值低范围内,Fe离子与重金属元素竞争,降低活性EDDS⁴⁻与重金属元素螯合,降低重金属的提取效率^[14]。随着pH的升高至pH7,Fe[S,S-EDDS]浓度降低^[20],EDDS⁴⁻浓度升高,有利于重金属的提取。因而矿质元素与螯合剂化学反应的动态平衡也影响pH的提取效应。当然强酸强碱可能改变螯合剂对金属的提取效率,但是这样提取会改变土壤、沉积物的理化性能和结构,减少沉积物的可持续利用性。因此建议中性条件即可作为螯合剂提取的适宜pH范围。

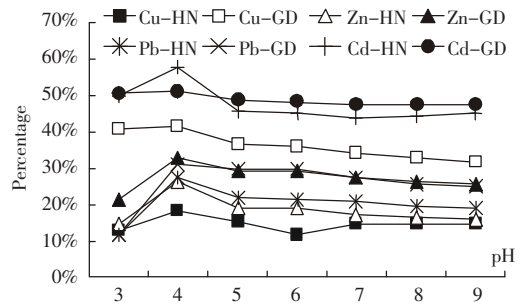


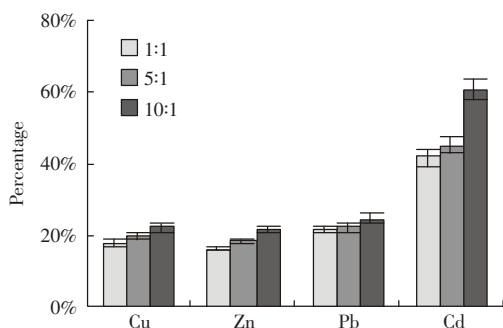
图2 浸提pH值对重金属提取效率的影响

Figure 2 Effect of pH on the extraction efficiency of heavy metals in sediments

2.3 螯合剂量对重金属提取效率的影响

3种不同螯合剂摩尔质量的条件下对沉积物中Cu、Zn、Cd和Pb的提取效率如图3所示。HN沉积物中4种重金属Cu、Zn、Cd和Pb的摩尔质量和约为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 样,螯合剂EDDS加入量为10、50和 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 样。因而EDDS与重金属化学剂量的摩尔比分别为:1:1、5:1、10:1。虽然4种重金属的提取率都随着螯合剂与重金属化学剂量的摩尔比的提高而逐渐提高,但Cu、Zn、Cd和Pb的提取效率增幅不同。通常情况下,1摩尔氨基多羧酸螯合剂能螯合1摩尔金属。螯合剂与金属(Cd、Cu、Zn、Pb)摩尔比率提高能加速金属的溶解,提高提取率^[21]。Nowack等(2006)总结28篇EDDS与土壤中4种金属(Cd、Cu、Zn、Pb)摩尔比率对提取率影响的文献报道,即使在螯合剂/金属比

率高于 10,甚至达到 1 000 的情况下,除 Pb 外,其他 3 种金属完全提取的情况没有出现,而且在一定的整合剂/金属比率下不同土壤间重金属的提取率差异很大,如在等摩尔比的条件下 Zn 的提取率小于 5%至 70%^[21]。整合剂提取土壤、沉积物中的重金属元素主要是与土壤、沉积物所吸附(专性吸附和非专性吸附)和沉淀的金属络合反应,形成溶解性的金属-整合剂络合物。在相同的条件下整合剂浓度越高,络合的重金属离子越多。但研究表明提取的金属整合剂形态主要来源于水溶态、交换态、Fe-Mn 氧化物结合态和有机结合态等,残渣态变化一般不大^[10]。所以提取的金属含量与整合剂量的增加是不成比例的^[15]。过多的整合剂与土壤、沉积物中常量的矿质元素如 Fe、Mg、Ca 等络合,淋洗大量的常量矿质元素。



1:1、5:1 和 10:1 分别表示浸提整合剂与重金属化学剂量的摩尔比

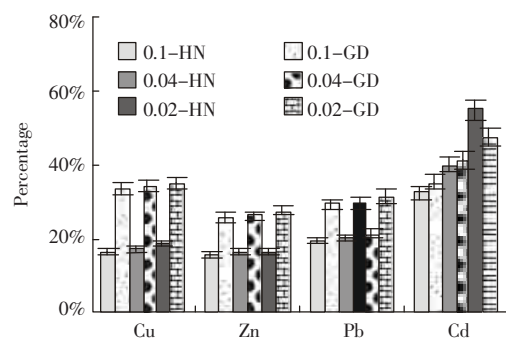
图 3 整合剂/重金属量摩尔比对重金属提取效率的影响

Figure 3 Effect of molar ratio of chelants to heavy metals on the metal extraction efficiency

2.4 浸提固液比对重金属提取效率的影响

3 种固液比的条件下 EDDS 对两种沉积物中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的提取效率如图 4 所示。由图可以看出 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的提取效率随固液比的降低而逐渐提高。但除固液比为 0.02 g·mL⁻¹ 的 Cd 外,本研究的不同固液比中重金属的提取效率未表现出显著的差异。Hauser 等(2005)报道固液比对土壤中 Cu、Pb、Zn 的影响不同^[11]。Zn 随着固液比升高而有所降低;Pb 不受固液比变化影响;而 Cu 随着固液比升高而升高,Hauser 等(2005)认为可能原因在于 EDDS 不仅提取金属,同时也提取土壤中的有机质,固液比越高(0.02 g·mL⁻¹ 至 0.5 g·mL⁻¹),EDDS 浓度越大,提取有机质越多,土壤中的 Cu 有机态赋存形态占一定的比例,因而 Cu 提取率增加^[11]。Kim 等(2003)报道液固比高于 3:1,土壤样品中 Pb 的提取率与液固比无关^[15]。Fangueiro 等(2002)报道固液比在 0.05~0.2 kg·L⁻¹ 范围

内,沉积物样品中 Cu、Zn 和 Pb 的 EDTA 提取无明显变化^[16]。因此,文献报道不一致,可能与整合剂的用量也有一定关系,有待进一步研究。但固液比越低会降低整合剂中的金属浓度,从而提高对分析测试仪器的检出限的要求,影响分析测试结果的准确性^[16]。



0.1、0.04 和 0.02 分别表示固液比 0.1、0.04 和 0.02 g·mL⁻¹

图 4 浸提固液比对重金属提取效率的影响

Figure 4 Effect of solid-liquid ratio on the metal extraction efficiency in sediments

3 结论

沉积物中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的[S,S]-EDDS 提取获得最大提取量的时间因元素及土壤的特性有些差异,但 24 h 即可取得较好的提取时间效果。整合提取重金属效率无显著的 pH 依赖性。固液比对重金属提取无显著影响。沉积物整合剂与重金属化学剂量的摩尔比影响重金属的提取效率。建议重金属的提取时间为 24 h,pH 选择中性范围,整合剂与沉积物重金属化学剂量的摩尔比大于 1 可作为[S,S]-EDDS 提取沉积物中重金属的合适条件。

参考文献:

- [1] 可欣,李培军,张 昀,等.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.
KE Xin, LI Pei-jun, Zhang Yun, et al. Heavy metals removal and its kinetics in contaminated soil under effects of EDTA washing [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18 (3): 601-606.
- [2] Sun B, Zhao F J, Lombi, E, et al. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA[J]. *Environ Pollut*, 2001, 113:111-120.
- [3] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. *J Hazard Mater*, 1999, 66: 151-210.
- [4] Jones P W, Williams D R. Chemical speciation used to assess[S,S]-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) as a readily-biodegradable replacement for EDTA in radiochemical decontamination formulations[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 54:587-593.
- [5] Grëman H, Vodnik D. Velikonja-Bolta S, et al. Ethylenediaminedisuc-

ciate as a new chelate for environmentally safe enhanced: Lead phyto-extraction[J]. *J Environmental Quality*, 2003, 32 (2): 500–506.

- [6] Khodadoust A P, Reddy K R, Maturi K. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2005, 117:15–24.
- [7] 吴丹亚, 仓 龙, 周东美, 等. EDDS 应用于 Cu/Zn 污染土壤电动处理的基础研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):436–442.
- WU Dan-ya, CANG Long, ZHOU Dong-mei, et al. Basic Study on ED-DS-enhanced Electrokinetic Remediation of Cu/Zn Contaminated Soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):436–442.
- [8] 丁竹红, 胡 忻. 生物可降解有机配体 EDDS 等对土壤外源重金属的植物富集效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):458–461.
- DING Zhu-hong, HU Xin. Effects of Biodegradable Organic Ligands such as [s,s']-ethylenediamine Disuccinic Acid (EDDS) on the Phyto-concentration of Heavy Metals Spiked in Soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 458–461.
- [9] Takahashi R, Fujimoto N, Suzuki M, et al. Biodegradabilities of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS) and other chelating agents [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 1997, 61:1957–1959.
- [10] Tandy S, Bossart K, Mueller R, et al. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (3): 937–944.
- [11] Hauser L, Tandy S, Schulin R, et al. Column Extraction of Heavy Metals from Soils Using the Biodegradable Chelating Agent EDDS [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39:6819–6824
- [12] Luo C L, Shen Z G, Li X M. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS [J]. *Chemosphere*, 2005, 59: 1–11.
- [13] Finžgar N, Kos B, Leštan D Washing of Pb contaminated soil using [S,S] ethylenediamine disuccinate and horizontal permeable barriers [J].

Chemosphere, 2004, 57(7):655–661

- [14] Vandevivere P C, Hammes F, Verstraete W, et al. Metal decontamination of soil, sediment, and sewage sludge by means of transition metal chelant [S,S]-EDDS [J]. *J Environmental Engineering-Asce*, 2001, 127 (9):802–811.
- [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] Fangueiro D, Bermond A, Santos E, et al. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions [J]. *Anal Chim Acta*, 2002, 459:245–256.
- [17] Whitburn J S, Wilkinson S D, Williams D R. Chemical speciation of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS) and its metal complexes in solution [J]. *Chemical Special & Bioavailability*, 1999, 11 (3): 85–93.
- [18] Dijkstra J J, Meeussen J C L, Comans R N J. Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38:4390–4395.
- [19] Qin F, Shan X, Wei B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils [J]. *Chemosphere*, 2004, 57:253–263.
- [20] Orama M, Hyvönen H, Saarinen H, et al. Complexation of [S,S] and mixed stereoisomers of N,N'-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) with Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) ions in aqueous solution [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002, 4644–4648
- [21] Nowack B, Schulin R, Robinson B H. Critical Assessment of Chelant-Enhanced Metal Phytoextraction [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40, 5225–5232.