

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018090601

戴竹青, 谢明洋, 王明新, 等. 超声辅助乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸洗脱土壤重金属及环境风险削减评价[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1507-1517.

DAI Zhuqing, XIE Mingyang, WANG Minxing, et al. Ultrasonic assisted ethylenebis(oxyethylenenitrilo) tetraacetic acid washing of heavy metal contaminated soil and assessment of environmental risk reduction[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1507-1517.

超声辅助乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸洗脱土壤重金属及环境风险削减评价*

戴竹青 谢明洋 王明新** 杜尔登 张文艺

(常州大学环境与安全工程学院, 常州, 213164)

摘要 采用超声辅助乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA)淋洗修复重金属污染土壤, 结果表明, 超声辅助 EGTA 对 Cu 和 Cd 的洗脱效果较好, 对 Zn 和 Pb 的洗脱能力较弱, 增加液固比可显著提高淋洗效果, 增加超声时间和功率的效果则相对较小. 淋洗处理后 Cu、Zn 和 Cd 浸出浓度减小, Pb 浸出浓度增加. 构建综合考虑土壤重金属残留量、浸出浓度和毒性的环境风险指数对修复效果进行评价, 考察了 EGTA 投加量、液固比、超声时间以及超声功率等淋洗条件对重金属去除率和环境风险削减率的影响, 并进行模拟和优化. 当淋洗条件为 EGTA 投加量 $1.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、液固比 10、超声时间 40 min、超声功率 600 W 时, 环境风险削减率预测值为 79.7%, 实测值为 78.0%. 可还原态 Cu 残留量、弱酸提取态 Pb 残留量和可还原态 Zn 残留量显著减少, 弱酸提取态 Zn 残留量显著增加, 而 Cd 各不同形态组分残留量均显著减少. 超声辅助 EGTA 淋洗可有效削减 Cu 和 Zn 环境风险, 但显著提高了 Pb 环境风险, EGTA 投加量过高还可能提高 Cd 的环境风险. 因此不适用于 Pb 污染土壤修复, 用于 Cd 污染土壤修复时需管控其可能产生的二次污染风险.

关键词 土壤, 重金属, 淋洗, 浸出毒性, 环境风险.

Ultrasonic assisted ethylenebis(oxyethylenenitrilo) tetraacetic acid washing of heavy metal contaminated soil and assessment of environmental risk reduction

DAI Zhuqing XIE Mingyang WANG Minxing** DU Erdeng ZHANG Wenyi

(School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou, 213164, China)

Abstract: The heavy metal contaminated soil was remediated by ultrasonic-assisted ethylenebis(oxyethylenenitrilo) tetraacetic acid (EGTA) washing. Results showed that ultrasonic-assisted EGTA washing had high reduction efficiency of copper (Cu) and cadmium (Cd), but had weaker washing capacity of zinc (Zn) or lead (Pb) in soil. Increasing liquid-solid ratio significantly improved the reduction rates of heavy metals, while increasing ultrasonic time and power revealed a relatively weak effect. After washing treatment, the leaching concentrations of Cu, Zn and Cd decreased, while that of Pb increased. An environmental risk index covering residual concentrations in soil, leaching concentrations and toxicity of heavy metals was constructed. The method was used to

2018 年 9 月 6 日收稿 (Received: September 6, 2018).

* 国家自然科学基金 (41641032) 和江苏省科技支撑计划 (BE2016653) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41641032) and Jiangsu Science Technology Support Program (BE2016653).

** 通讯联系人, Tel: 0519-86330099, E-mail: wmxcau@163.com

Corresponding author, Tel: 0519-86330099, E-mail: wmxcau@163.com

evaluate the effects of EGTA dosage, liquid-solid ratio, ultrasonic time and power on removal of each heavy metal and reduction rate of total environmental risk, and then the simulation and optimization of these effects were also conducted. The predicted value of the environmental risk reduction rate was 79.7%, and the measured value reached 78.0% with the condition of EGTA dosage 1.7 g·L⁻¹, the liquid-solid ratio 10, ultrasonic time 40 min, and ultrasonic power 600 W. Under this condition, the concentration of residual Cu, the weak acid extractable Pb and the Zn in reducing fraction decreased significantly, the weak acid extractable Zn concentration increased significantly, and the residual Cd in all fractions decreased significantly. Overall, ultrasound-assisted EGTA washing can effectively reduce the environmental risks of Cu and Zn, but significantly increase the environmental risk of Pb. On the other hand, excessive EGTA dosage may also increase the environmental risk of Cd. Thus it is not suitable for the remediation of Pb contaminated soil. For Cd contaminated soil, it is also necessary to control the potential secondary pollution risk.

Keywords:soil, heavy metals, washing, leaching toxicity, environmental risk.

土壤重金属污染及治理是当前土壤与环境研究的热点和难点问题之一.化学淋洗作为一种快速有效的污染土壤治理技术越来越受到重视,尤其适用于受高浓度重金属污染的土壤^[1-4].许多学者研究了酒石酸^[5]、乙二胺四乙酸(EDTA)^[6]、N,N'-乙二胺二琥珀(EDDS)^[7-8]等不同螯合剂对土壤重金属的洗脱效果.然而研究发现,螯合淋洗虽然能够洗脱土壤中的部分重金属,但不合理的螯合淋洗也可能导致残留重金属活性增强,表现为浸出浓度比淋洗前更高,可能引发更高的环境风险.因此,仅根据淋洗前后土壤重金属总量变化或重金属洗脱去除率无法全面科学评价淋洗对重金属污染土壤的修复效果^[9-10].土壤重金属环境风险与重金属总量、生物有效性以及不同重金属之间的毒性差异有密切关系,应综合考虑以上因素对重金属淋洗前后环境风险变化进行综合评价.

本研究以含 Cu、Pb、Zn 和 Cd 等重金属污染土壤为研究对象,考察可生物降解螯合剂乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA)对土壤重金属的洗脱效果及其影响因素,分析淋洗前后重金属浸出浓度的变化,构建涵盖土壤重金属残留量、浸出浓度和毒性的环境风险评价方法,通过响应面法多因素实验设计,拟合环境风险削减率与淋洗条件之间的关系并进行优化,揭示典型处理淋洗前后土壤重金属化学形态的变化,旨在为利用超声强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤提供科学依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 供试土壤

供试土壤取自江苏省常州市武进区科教城周边菜地清洁土壤,其基本理化性质包括:pH 值为 7.2,有机质含量为 7.48 g·kg⁻¹,速效氮、速效磷和速效钾分别为:35.54、24.77、121.42 mg·kg⁻¹.供试土壤经自然风干后,去除碎石及杂草,研磨过 5 mm 尼龙筛,加入一定量的重金属溶液搅拌均匀并放置两年.所用试剂分别为:CuSO₄·5H₂O,ZnSO₄·7H₂O,Pb(NO₃)₂,CdCl₂·5H₂O.四分法取部分土样研磨后过 100 目筛,供重金属全量分析用.土壤重金属总量及 TCLP(Toxicity characteristic leaching procedure)浸出浓度见表 1.

表 1 供试土壤的重金属污染特征

Table 1 Heavy metal concentration of the test soil

重金属种类 Heavy metal species	Cu	Pb	Zn	Cd
含量 Content /(mg·kg ⁻¹)	583.3	803.0	768.9	15.83
浸出浓度 Leaching concentration /(mg·L ⁻¹)	14.01	0.89	24.4	0.40

1.2 实验设计

将污染土壤混匀后取适量土样研磨 100 目筛备用.称取 1.0 g 污染土样于 100 mL 三角瓶,加入一定量的淋洗剂,超声淋洗一定时间,然后经 4000 r·min⁻¹离心 20 min 后,取上清液,用火焰原子吸收分光光

度法测定重金属含量。

设计单因素实验考查不同 EGTA 投加量 (0.5—10 g·L⁻¹)、液固比 (2.5—10)、超声时间 (10—40 min) 和超声功率 (200—600 W) 对重金属洗脱效果的影响。多因素实验采用响应面法设计,各因素取值范围根据单因素实验结果确定,分析不同处理下土壤样品的重金属洗脱率和浸出浓度,对实验结果使用 Design Expert 8.0 进行拟合和优化,对环境风险削减效果最优的处理条件进行验证和重金属化学形态分析。

1.3 检测分析

(1) 浸出浓度分析

采用 TCLP 浸出方法分析淋洗前后土壤重金属的浸出特性,它是美国环保局推荐的标准毒性浸出方法^[11-13],主要用于检测固体介质或废弃物中重金属元素的溶出性和迁移性。具体操作步骤为:研磨土样过 100 目筛,每个土样称取 2.0 g 置于 100 mL 离心管中,按 20:1 液固比向其中加入 40 mL 醋酸浸提液,在 23 ℃ 恒温 180 r·min⁻¹ 条件下振荡 18 h 后取出。将样品置于离心机中,以 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液,待测。

(2) 化学形态分析

采用连续提取形态分析法 (BCR)^[14-15] 测定各重金属化学形态,称取 1.0 g 土样放入 100 mL 离心管中,将重金属形态分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态等 4 种形态,采用火焰原子吸收分光光度法测定不同形态 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的质量浓度。

1.4 风险评价

许多研究采用瑞典科学家 Hakanson 的潜在生态风险指数法^[16-19] 对土壤重金属的潜在生态风险进行测定,见式(1):

$$RI = \sum_i^m E_r^i = \sum_i^m T_r^i \times C_i^i = \sum_i^m T_r^i \times \frac{C_i^i}{C_n^i}$$

(1)

式中,RI 为土壤重金属潜在生态风险指数, E_r^i 为潜在生态风险参数, T_r^i 为单个污染物毒性参数,反映其毒性水平和生物对其污染的敏感程度, C_i^i 为单一污染物污染指数, C_i^i 为土壤中污染物的实测浓度, C_n^i 为参比值。

该方法用于土壤重金属修复效果评价时考虑了土壤重金属残留量和毒性两个重要因素,但没有考虑重金属有效性的差异,因此本研究在潜在生态风险评价指数的基础上加入重金属浸出浓度反映其生物有效性,构建一个新的环境风险评价指数 (ERI),计算方法见式(2—4):

$$ERI_i = T_r^i \times \frac{C_i^i}{C_n^i} \times L_i = T_r^i \times \frac{C_i^i}{C_n^i} \times \frac{C_T^i \cdot V_T^i}{C_i^i \cdot W}$$

(2)

$$ERI = \sum_{i=1}^n ERI_i$$

(3)

式中, C_T^i 为土壤中第 i 种重金属的 TCLP 浸出浓度; C_i^i 为土壤重金属残留浓度; L_i 为土壤中可浸出的重金属比例,采用 TCLP 法测定并计算; V_T^i 为测定 TCLP 时的浸出体积, W 为土壤质量。

环境风险削减率 ERR 为:

$$ERR(\%) = \left(1 - \frac{ERI}{ERI_0}\right) \times 100\%$$

(4)

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 单因素实验结果

EGTA 投加量、液固比、超声时间以及超声功率对重金属去除率的影响见图 1。总体上 Cu、Cd 去除率较高,Pb、Zn 去除率较低。各重金属去除率随着 EGTA 投加量、液固比的增加而增加,但 EGTA 投加量大于 5 g·L⁻¹、液固比大于 8 以后,去除率增加不再明显。各重金属去除率随着超声时间、超声功率的增加呈先上升后下降趋势,但影响幅度相对较小;当超声时间为 30 min、超声功率为 400 W 时对各重金属的洗

脱效果较好.

杨冰凡等^[20]在使用 EDTA 淋洗土壤 Cd、Cu、Pb、Zn 时发现 Cd 淋洗效率最高,与本研究结果有一定相似性,在本研究中,Cd、Cu 洗脱效果较好.

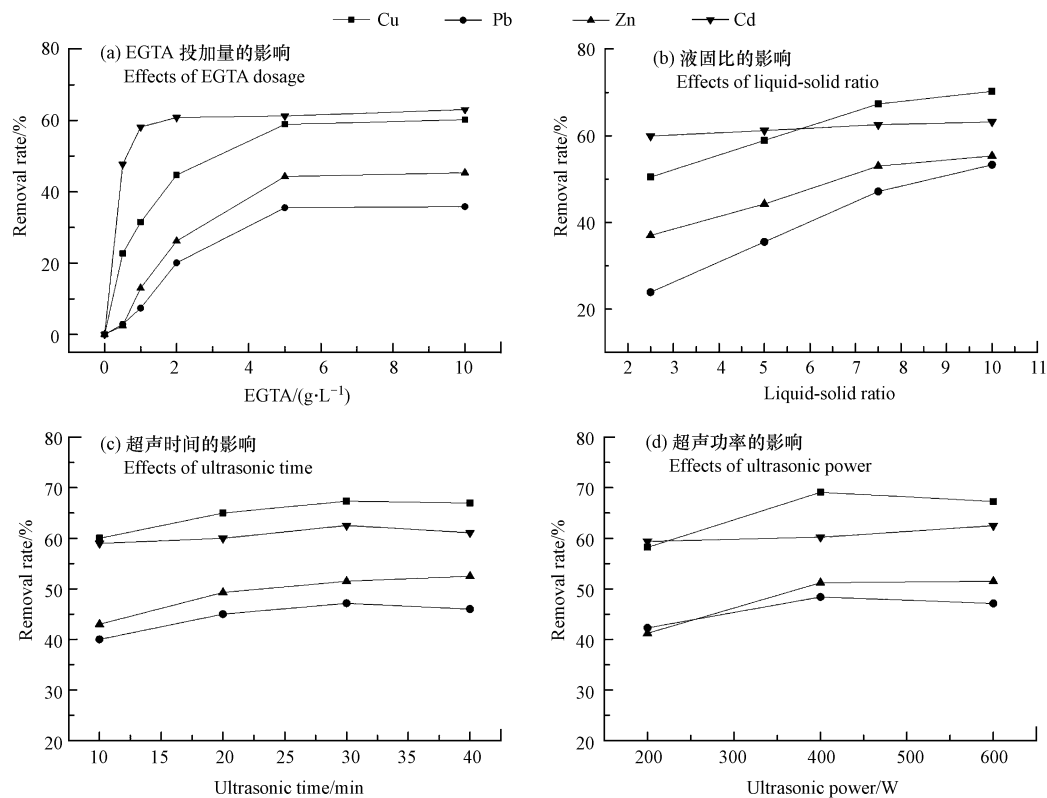


图 1 EGTA 投加量(a)、液固比(b)、超声时间(c)和超声功率(d)对重金属去除率的影响
Fig.1 Heavy metal remove rate under EGTA dosage (a), liquid-solid ratio (b), ultrasonic time (c) and ultrasonic power (d)

2.2 多因素实验结果

在前期单因素实验的基础上,确定采用 Design Expert 8.0 的中心组合设计法(BBD 法)设计 4 因素 3 水平实验.4 个因素分别为 EGTA 投加量(A)、液固比(B)、超声时间(C)和超声功率(D),响应面变量为各重金属的去除率、淋洗后浸出浓度和环境风险削减率.各因素取值范围根据单因素实验结果确定,具体见表 2,共有 29 个实验处理条件,每个处理条件重复 2 次.不同处理条件下重金属去除率、浸出浓度和环境风险削减率见表 3 和表 4.

2.2.1 重金属去除率、浸出浓度和环境风险削减率与淋洗条件的关系拟合

将 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的去除率、浸出浓度和环境风险削减率导入 Design-Expert 8.0 中,选择二次多项式进行逐步回归拟合,得到 13 个模型(表 5),模型的 P 值均小于 0.0500,说明模型项是显著的,失拟项均不显著(失拟项 P 值>0.05)^[21-22],模型相关性良好,可以用来探索去除率、浸出浓度和环境风险削减率与淋洗条件之间的关系.

表 2 实验因素与水平设计
Table 2 Experimental factors and level design

实验因素 Experimental factors	单位 Units	最小值 Minimum value	中 值 Median value	最大值 Maximum value
A EGTA 投加量 EGTA dosage	g·L ⁻¹	0.5	2.75	5.0
B 液固比 Liquid-solid ratio	—	2.5	6.25	10
C 超声时间 Ultrasonic time	min	5.0	22.5	40
D 超声功率 Ultrasonic power	W	200	400	600

表 3 不同淋洗条件下重金属去除率

Table 3 Heavy metal removal efficiency under different leaching conditions

编号 Number	EGTA / (g·L ⁻¹)	液固比 Liquid-solid ratio	超声时间 Ultrasonic time/min	超声功率 Ultrasonic power/W	重金属去除率 Heavy metal removal rate/%			
					Cu	Pb	Zn	Cd
1	5.00	6.25	22.5	600	67.2	53.6	52.6	64.4
2	2.75	10.0	5.00	400	68.4	45.2	40.6	62.9
3	2.75	6.25	22.5	400	58.6	28.5	34.8	62.1
4	2.75	6.25	22.5	400	59.3	29.1	35.2	61.9
5	2.75	10.0	22.5	600	66.6	64.2	51.7	64.1
6	5.00	2.50	22.5	400	51.4	23.1	33.4	56.2
7	2.75	6.25	40.0	600	54.6	36.3	36.5	60.6
8	2.75	6.25	22.5	400	59.2	29.1	34.8	61.1
9	2.75	2.50	40.0	400	53.5	5.6	23.8	59.6
10	5.00	6.25	40.0	400	74.6	50.9	49.1	56.9
11	2.75	10.0	22.5	200	66.6	50.8	39.3	61.7
12	0.50	6.25	40.0	400	35.8	3.70	8.40	52.4
13	0.50	6.25	22.5	200	30.7	5.80	8.90	56.0
14	0.50	6.25	22.5	600	25.9	5.10	6.20	56.3
15	0.50	6.25	5.00	400	30.3	5.20	10.4	54.5
16	2.75	10.0	40.0	400	78.4	60.2	49.7	62.0
17	2.75	6.25	22.5	400	68.0	36.8	43.8	58.3
18	2.75	2.50	5.00	400	41.2	12.6	21.3	52.3
19	2.75	2.50	22.5	200	46.2	15.8	22.6	61.3
20	2.75	2.50	22.5	600	42.2	12.7	21.0	57.6
21	2.75	6.25	40.0	200	64.1	31.9	42.1	61.4
22	5.00	6.25	22.5	200	66.1	46.5	42.2	60.0
23	5.00	6.25	5.00	400	57.7	28.4	33.0	54.1
24	2.75	6.25	5.00	200	49.8	29.4	27.5	58.2
25	2.75	6.25	22.5	400	71.2	37.0	45.5	58.0
26	5.00	10.0	22.5	400	84.1	45.5	55.3	66.1
27	0.50	10.0	22.5	400	43.5	13.1	17.9	56.9
28	2.75	6.25	5.00	600	57.8	35.3	37.4	63.3
29	0.50	2.50	22.5	400	21.0	0.00	2.00	52.4

表 4 不同淋洗条件下重金属浸出浓度和环境风险削减率

Table 4 Heavy metal TCLP and ERR under different leaching conditions

重金属浸出浓度						重金属浸出浓度					
编号 Number	Leaching concentration of heavy metal/(mg·L ⁻¹)				ERR/%	编号 Number	Leaching concentration of heavy metal/(mg·L ⁻¹)				ERR/%
	Cu	Pb	Zn	Cd			Cu	Pb	Zn	Cd	
1	8.89	7.71	7.09	0.1240	67.2	16	8.89	4.03	10.07	0.1036	72.7
2	9.90	5.27	9.22	0.0970	74.0	17	12.99	2.20	11.75	0.1096	70.9
3	13.70	2.64	10.95	0.1036	72.2	18	12.87	0.79	11.14	0.0909	75.7
4	11.22	2.46	9.56	0.0926	75.3	19	13.25	0.90	13.81	0.0912	75.5
5	7.16	3.75	8.73	0.0799	78.8	20	14.28	1.14	14.01	0.0990	73.4
6	14.19	1.57	11.66	0.0889	75.9	21	12.57	2.16	11.65	0.1071	71.6
7	10.92	2.68	10.13	0.0984	73.9	22	11.89	10.98	13.40	0.1404	62.1
8	13.32	4.12	11.05	0.1021	72.4	23	15.84	14.72	17.04	0.1691	53.9
9	13.92	2.01	13.47	0.0900	75.5	24	15.20	2.79	12.97	0.1294	65.6
10	9.24	8.06	10.38	0.1202	67.9	25	12.47	2.55	11.92	0.1246	67.2

续表4

编号 Number	重金属浸出浓度 Leaching concentration of heavy metal/(mg·L ⁻¹)				ERR/%	编号 Number	重金属浸出浓度 Leaching concentration of heavy metal/(mg·L ⁻¹)				ERR/%
	Cu	Pb	Zn	Cd			Cu	Pb	Zn	Cd	
11	11.91	7.91	12.50	0.1228	66.9	26	7.56	16.61	11.59	0.1213	66.6
12	12.19	0.82	18.43	0.1032	72.7	27	11.47	0.78	19.16	0.0975	74.2
13	12.15	0.83	18.05	0.1041	72.5	28	11.02	2.19	13.70	0.1096	71.1
14	11.78	0.90	18.59	0.0988	73.8	29	10.61	0.71	20.70	0.1252	67.6
15	13.25	0.74	18.02	0.1122	70.4						

* 实验条件见表 3. The experimental conditions are shown in Table 3.

表 5 模型回归方程及方差分析

Table 5 Model regression equation and analysis of variance

模型 Model	模型 P 值 P value of Model	失拟项 P 值 P value for lack of fit	R ²
RR _{Cu} = - 31.71 + 19.62A + 3.38B + 0.77C + 0.11D - 1.25 × 10 ⁻³ CD - 2.13A ² - 1.14 × 10 ⁻⁴ D ²	< 0.0001	0.9726	0.9579
RR _{Pb} = - 32.32 + 18.37A + 4.65B - 1.89A ²	< 0.0001	0.1309	0.8538
RR _{Zn} = - 28.48 + 15.16A + 2.90B + 0.31C + 0.034D + 0.11AC - 1.10 × 10 ⁻³ CD - 1.80A ²	< 0.0001	0.8460	0.9421
RR _{Cd} = 45.08 + 4.58A + 1.47B + 0.48C - 0.030D - 0.032BC - 0.64A ² - 5.58 × 10 ⁻³ C ² - 4.10 × 10 ⁻⁵ D ²	< 0.0001	0.4711	0.7668
TC _{Cu} = 7.82 + 2.04A + 0.88B + 0.047C + 6.66 × 10 ⁻³ D - 0.22AB - 0.035AC - 1.93 × 10 ⁻³ BD	< 0.0001	0.2945	0.7451
TC _{Pb} = 2.35 - 2.44A - 0.53B + 0.085C + 0.44AB - 0.043AC + 0.48A ²	< 0.0001	0.0967	0.9118
TC _{Zn} V = 18.91 - 3.12A - 0.30B - 0.086C + 6.26 × 10 ⁻³ D - 0.045AC - 3.81 × 10 ⁻³ AD + 0.75A ²	< 0.0001	0.1343	0.8546
TC _{Cd} = 0.071 - 0.014A + 0.013B + 2.89 × 10 ⁻⁴ C + 7.03 × 10 ⁻⁵ D + 1.78 × 10 ⁻³ AB - 2.53 × 10 ⁻⁴ AC - 1.69 × 10 ⁻⁵ BD - 2.44 × 10 ⁻³ A ² - 8.79 × 10 ⁻⁴ B ²	0.0006	0.5896	0.7336
ERR _{Cu} = 44.21 - 14.53A - 6.33B - 0.34C - 0.048D + 1.58AB + 0.25AC + 0.014BD	< 0.0001	0.2945	0.7451
ERR _{Pb} = - 164.2 + 274.0A + 59.0B - 9.59C - 49.79AB + 4.80AC - 54.34A ²	< 0.0001	0.0967	0.9118
ERR _{Zn} = 22.48 + 12.78A + 1.23B - 0.35C - 0.026D + 0.18AC + 0.016AD - 3.06A ²	< 0.0001	0.1343	0.8548
ERR _{Cd} = 82.15 + 3.58A - 3.42B - 0.072C - 0.018D - 0.46AB + 0.063AC + 4.23 × 10 ⁻³ BD - 0.61A ² + 0.22B ²	0.0006	0.5896	0.7336
ERR = 81.62 + 3.56A - 3.59B - 0.091C - 0.019D - 0.47AB + 0.074AC + 4.66 × 10 ⁻³ BD - 0.67A ² + 0.22B ²	0.0002	0.5447	0.7617

注:RR 表示重金属去除率 RR is removal rate of heavy metal (%),TC 表示重金属浸出浓度 TC is leaching concentration of heavy metal, ERR 表示重金属风险削减率 ERR is risk reduction rate of heavy metal,A 表示 EGTA 投加量 A is EGTA dosage/(g·L⁻¹),B 表示液固比 B is liquid-solid ratio,C 表示超声时间 C is ultrasonic time(min),D 表示超声功率 D is ultrasonic power(W)

2.2.2 重金属去除率分析

其它条件取中值条件下,不同淋洗条件变化对响应值的影响见图 2,横坐标中-1 和 1 分别代表归一化之后的最小值和最大值,-0.5 和 0.5 分别代表归一化之后最小值与中值的均值、中值与最大值的均值^[23].Cu 去除率与 EGTA 投加量和超声功率呈二次多项式关系,与超声时间、液固比呈线性关系.各淋洗条件对 Cu 去除率的影响幅度依次为:液固比>EGTA 投加量>超声时间>超声功率(图 2a).Pb 去除率与液固比呈线性关系,与 EGTA 投加量呈二次多项式关系,液固比影响幅度相对较大(图 2b).Zn 去除率与各淋洗条件均呈二次多项式关系,各淋洗条件的影响幅度依次为:液固比>EGTA 投加量>超声时间>超声功率.超声时间和超声功率曲线几乎重合,表明对 Zn 去除率的影响相似(图 2c).Cd 去除率与 EGTA 投加量、超声时间呈二次多项式关系,与液固比呈线性递增关系,与超声功率呈 U 型关系(图 2d).增加液固比可增加 Cd 去除率,超声时间、超声功率对 Cd 去除率影响具有交互作用.总体上各重金属去除率与 EGTA 投加量呈二次多项式关系,与液固比呈线性正相关关系,与超声时间和功率也呈二次多项式关系,但两者的影响幅度相对较小.相关研究成果也表明土壤重金属淋洗率与淋洗条件之间通常呈二次多项式关系^[24-26].

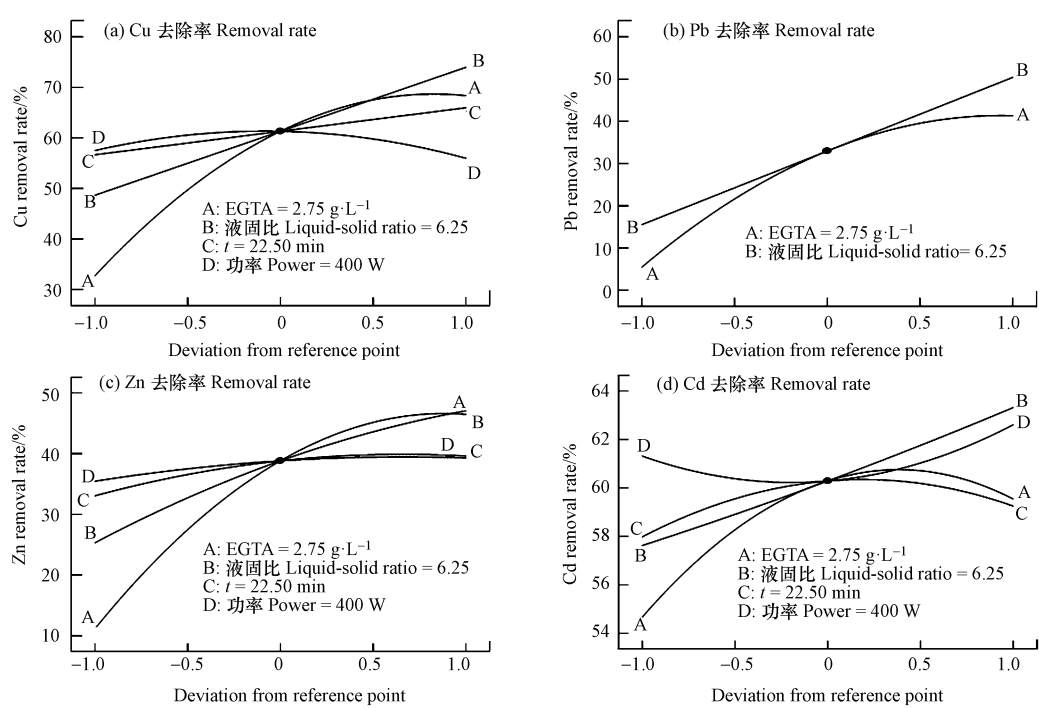


图 2 重金属去除率与淋洗条件的关系

Fig.2 Relationship between heavy metal removal rates and washing conditions

2.2.3 重金属 TCLP 浸出浓度分析

图 3 为淋洗因素对重金属 TCLP 浸出浓度的影响.浸出浓度可反映重金属的活性、迁移能力和生物有效性,因此重金属 TCLP 浸出浓度增高,表明其环境风险则增大.Cu 浸出浓度与随着各淋洗条件增加呈线性递减关系,各淋洗条件的影响幅度从大到小依次为液固比>超声功率>超声时间>EGTA 投加量(图 3a).Pb 浸出浓度与 EGTA 投加量呈 U 型关系,与液固比呈线性递增关系,与超声时间呈线性递减关系.各淋洗条件的影响幅度从大到小依次为:EGTA 投加量>液固比>超声时间(图 3b).增加 EGTA 投加量、液固比可以使 Pb 浸出浓度迅速增加,使 Pb 环境风险增加,其可能原因是 Pb 在土壤中吸附较强,需要较多的淋洗时间才能洗脱,淋洗后必然有部分 EGTA 留存于土壤中,活化了淋洗后仍残留于土壤的 Pb.其它研究采用 EDTA、EDDS 淋洗 Pb 污染土壤中也发现同样的现象^[27-28].因此,对于 Pb 污染土壤采用螯合淋洗时需对残留重金属的稳定性进行长期观测,防止产生二次污染.Zn 浸出浓度与 EGTA 投加量呈 U 型关系,与其它三因素均呈线性递减关系,但其影响幅度相对较小(图 3c).增加 EGTA 投加量使 Zn 浸出浓度迅速减小,当 EGTA 投加量超过参考点坐标 0.5 位置时,Zn 浸出浓度则缓慢升高(图 3c).Cd 浸出浓度与 EGTA 投加量呈 U 型关系,与液固比呈倒 U 型关系,与超声时间和功率呈线性递减关系(图 3d).液固比取中值时,浸出浓度 Cd 最高,增加或减少液固比均可以使 Cd 浸出浓度减少,即环境风险减小.EGTA 投加量在中值附近时,Cd 浸出浓度最低.增加 EGTA 投加量使 Cd 浸出浓度迅速增加,环境风险明显增大.

2.2.4 重金属环境风险削减率分析

图 4 为淋洗因素对重金属环境风险削减率的影响.Cu 环境风险削减率与各淋洗条件呈线性递增关系(图 4a).淋洗条件对 Cu 环境风险削减率影响与对浸出浓度的影响类似,因淋洗处理显著降低 Cu 浸出浓度,降低了其生物有效性而削减了环境风险.Pb 环境风险削减率几乎都是负值,Pb 环境风险未见消减反而增大,这是因为经过淋洗处理后 Pb 浸出浓度比处理前增加.增加 EGTA 投加量、液固比使 Pb 环境风险显著增大,说明 EGTA 淋洗并不适合处理 Pb 污染土壤.Zn 环境风险削减率与 EGTA 投加量呈倒 U 型关系,与其它三因素呈线性缓慢递增关系(图 4c).EGTA 投加量增加使 Zn 环境风险削减率迅速增加,当 EGTA 投加量超过参考点坐标 0.5 位置时,Zn 环境风险削减率缓慢减小(图 4c).Cd 环境风险削减率与 EGTA 投加量呈倒 U 型关系,与液固比呈 U 型关系,与超声时间和功率呈线性递增关系(图 4d).液固比取中值时,Cd 环境风险削减率最低;EGTA 投加量在中值附近时,Cd 环境风险削减率最高.

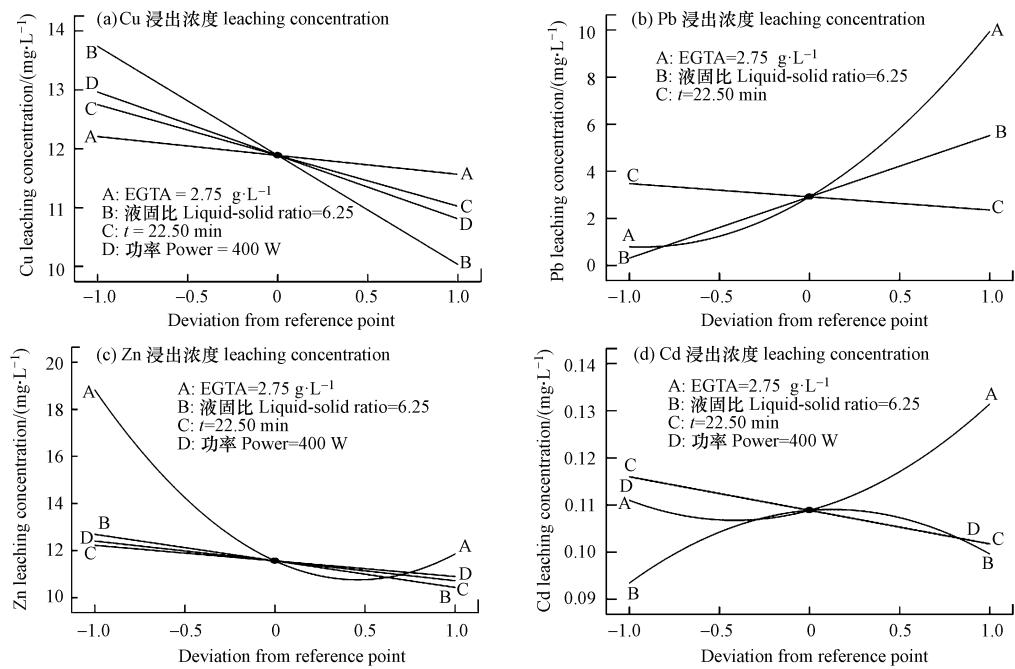


图 3 重金属浸出浓度与淋洗条件的关系

Fig.3 Relationship between leaching concentration of heavy metal and washing conditions

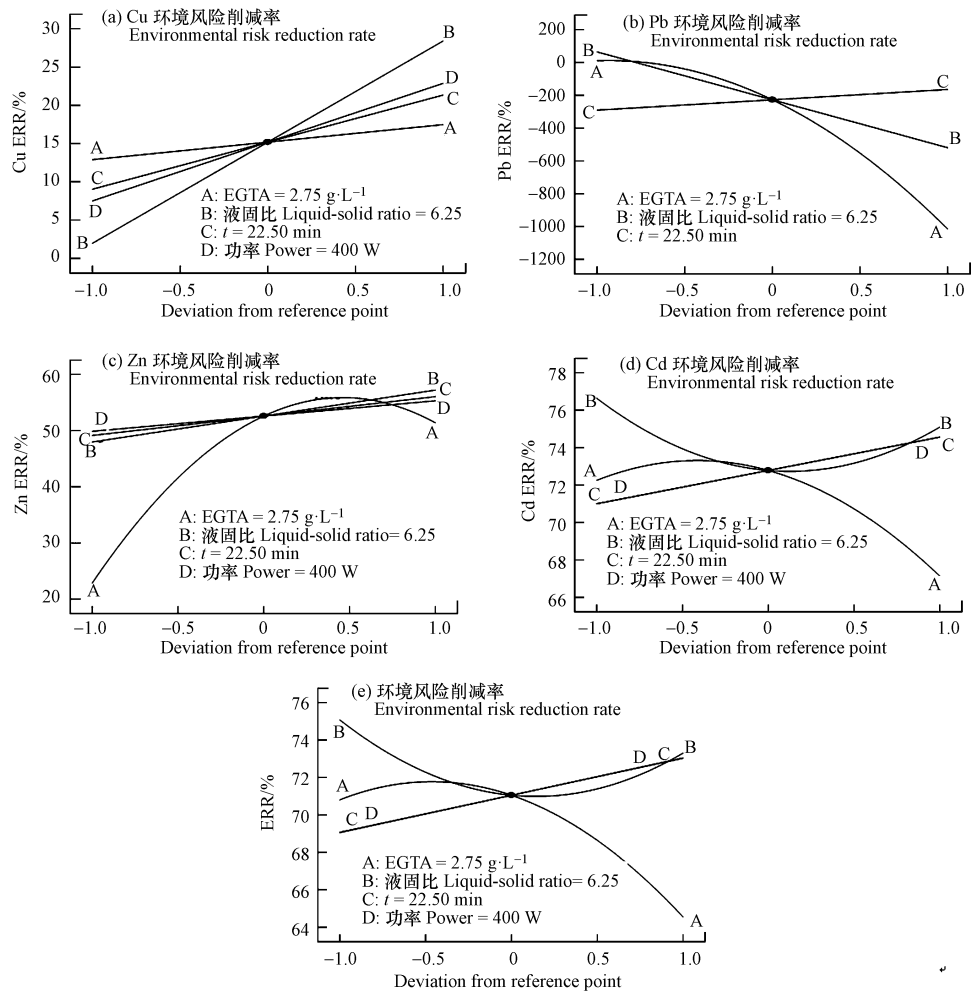


图 4 环境风险削减率与淋洗条件的关系

Fig.4 Relationship between environmental risk reduction rates and leaching conditions

对 ERR 而言,EGTA 投加量对其影响最大,当 EGTA 投加量为 $5.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,ERR 降至实验范围内的最低点.液固比在中值时,ERR 最低,液固比增加或降低都使 ERR 增加,而超声时间、超声功率的曲线重合,说明对 ERR 的影响相同,随着超声时间或功率的增加而增加(图 4e).

2.3 最优淋洗条件及验证

在 RSM 响应面分析的基础上,对反应条件进行进一步优化,以寻求最佳条件,使 ERR 值达到最大.根据优化结果进行实验验证.在 EGTA 投加量 $1.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比 10、超声时间 40 min、超声功率 600 W 的条件下,测定结果见表 6.实测值与预测值结果接近,说明构建的响应模型可靠,能够反映淋洗条件和重金属去除率、ERR 之间的关系.

表 6 优化条件下测定结果
Table 6 Determination results under optimal conditions

	Cu	Pb	Zn	Cd	ERR
预测值 Predicted value /%	53.2	39.9	34.8	59.1	79.7
实测值 Measured value /%	54.8	41.6	37.5	58.5	78.0

2.4 淋洗前后化学形态变化分析

对重金属去除率和 ERR 较高的 NO.5、NO.26(实验批次)以及淋洗前(CK)土壤样品采用 BCR 法进行重金属化学形态分析(图 5).结果表明,供试土壤中 Cu 以弱酸提取态和可还原态为主,二者之和占所有 Cu 形态的 90%以上.在两种不同处理条件下,还原态 Cu 残留量显著下降,弱酸提取态 Cu 去除率仅 20%左右,可氧化态 Cu 和残渣态 Cu 也明显减少.伊雪等^[29]研究污染土壤洗脱时也发现 Cu 元素有类似现象.供试土壤中 Pb 以弱酸提取态和可还原态为主,二者之和占 88%.No.5 和 No.26 实验批次中可氧化态 Pb 和残渣态 Pb 均有显著削减.供试土壤中 Zn 以可还原态为主,占 83%,淋洗后可还原态含量降低,但弱酸提取态有不同程度的升高,残渣态含量基本不变.供试土壤弱酸提取态含量 Cd 占 37%,其它形态分布比较接近,淋洗后可氧化态组分未检出,残渣态降幅超 90%.刘仕翔等^[30]研究 EDTA 和 CA 复配淋洗剂淋洗重金属污染土壤发现,可还原态重金属降幅最大,与本研究 Cu、Zn 类似,与 Pb 则有所差异,可能不同整合剂对不同组分重金属的淋洗效果有所差异.

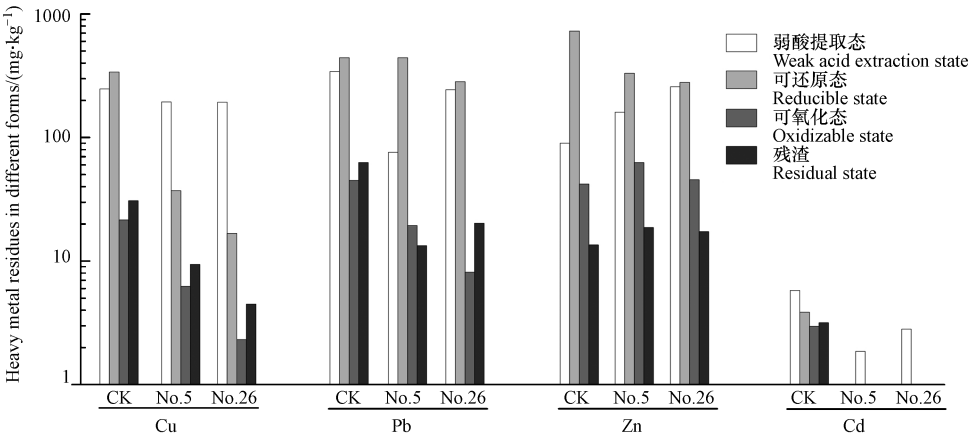


图 5 不同淋洗条件处理后化学形态变化
Fig.5 Changes in chemical specification after treatment with different washing conditions

3 结论(Conclusion)

- (1) 超声辅助 EGTA 淋洗对重金属污染土壤中的 Cu 和 Cd 具有较高的洗脱效果,Zn 和 Pb 则相对较弱,通过淋洗显著降低了 Cu、Zn 和 Cd 的浸出浓度,但大幅度提高了 Pb 浸出浓度.
- (2) 对潜在生态风险评价方法进行了改进,构建了涵盖土壤重金属总量、浸出浓度和毒性的环境风

险评价指数,更全面评价重金属污染土壤淋洗修复效果。

(3) 采用响应面模型拟合了重金属去除率、浸出浓度以及 ERR 与 EGTA 投加量、液固比、超声时间、超声功率等淋洗条件之间的关系,各模型拟合效果较好,可靠性较高。

(4) 超声辅助 EGTA 淋洗可有效削减 Cu 和 Zn 的环境风险,但显著提高了 Pb 的环境风险,EGTA 投加量过高还可能提高 Cd 的环境风险,因此不适用于 Pb 污染土壤修复,用于 Cd 污染土壤修复时需控制 EGTA 投加量。

(5) EGTA 淋洗使可还原态 Cu 含量大幅度降低,弱酸提取态 Pb 含量减少,可还原态 Zn 含量大幅度减少、弱酸提取态含量增加,Cd 各个化学形态含量均减少。

参考文献 (References)

- [1] 孙涛,陆扣萍,王海龙.不同淋洗剂和淋洗条件下重金属污染土壤淋洗修复研究进展[J].浙江农林大学学报,2015,32(1):140-149.
SUN T, LU K P, WANG H L, Advance in washing technology for remediation of heavy metal contaminated soils: effects of eluants and washing conditions[J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2015, 32(1):140-149 (in Chinese).
- [2] KHALID S, SHAHID M, NIAZI N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 182(B):247-268.
- [3] 许端平,谷长建,李晓波,等.单一及复合淋洗剂淋洗修复污染土壤实验研究[J].应用化工,2017,46(1):37-40.
XU D P, GU C J, LI X B, et al. Study on leaching heavy metal-contaminated soil with organic acids[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(1):37-40 (in Chinese).
- [4] 周芙蓉,钟礼春,杨寿南.复合淋洗剂对镉污染土壤的淋洗效果[J].安徽农业科学, 2017,45(23):52-54.
ZHOU F R, ZHONG L C, YANG S N. Leaching effects of compound eluent on cadmium contaminated soil[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2017, 45(23):52-54 (in Chinese).
- [5] 可欣,张向,李培军,等.利用酒石酸土柱淋洗法修复重金属污染土壤[J].深圳大学学报理工版,2009,26(3):240-245.
KE X, ZHANG X, LI P J, et al. Leaching remediation of a heavy metal contaminated soil using tartaric acid[J]. Journal of Shenzhen University 2009, 26(3):240-245 (in Chinese).
- [6] JELUSIC M, LESTAN D. Remediation and reclamation of soils heavily contaminated with toxic metals as a substrate for greening with ornamental plants and grasses [J]. Chemosphere, 2015, 138:1001-1007.
- [7] RACE M, MAROTTA R, FABBRICINO M, et al. Copper and zinc removal from contaminated soils through soil washing process using ethylenediaminedisuccinic acid as a chelating agent: A modeling investigation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(3):2878-2891.
- [8] 薛腊梅,刘志超,尹颖,等.微波强化 EDDS 淋洗修复重金属污染土壤研究[J].农业环境科学学报,2013,32(8):1552-1557.
XUE L M, LIU Z C, YIN Y, et al. Microwave-enhanced remediation of Cd, Pb and Zn contaminated soil using EDDS as a leaching agent [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(8):1552-1557 (in Chinese).
- [9] 刘春早,黄益宗,雷鸣,等.湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J].环境科学,2012,33(1):260-265.
LIU C Z, HUANG Y Z, LEI M et al. Soil Contamination and assessment of heavy metals of Xiangjiang River basin [J]. Environmental Science, 2012, 33(1):260-265 (in Chinese).
- [10] 吴健,王敏,张辉鹏,等.复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险 [J].环境科学,2018,39(12):1-11.
WU J, WANG M, ZHANG H P, et al. Heavy metal pollution and potential ecological risk of soil in reclaimed industrial sites and surrounding river sediments [J]. Environmental Science, 2018, 39(12):1-11 (in Chinese).
- [11] 孙叶芳,谢正苗,徐建明,等.TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J].环境科学,2005,26(3):152-156.
SUN Y F, XIE Z M, XU J M, et al. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure [J]. Environmental Science, 2005, 26(3):152-156 (in Chinese).
- [12] 陈建军,俞天明,王碧玲,等.用 TCLP 和形态法评估含磷物质修复铅锌矿污染土壤的效果及其影响因素 [J].环境科学,2010,31(1):185-191.
CHEN J J, YU T M, WANG B L, et al. Evaluation of phosphate-containing amendments on remediation effect and influential factors in a Lead Zinc mining tailings contaminated soil using TCLP and forms [J]. Environmental Science, 2010, 31(1):185-191 (in Chinese).
- [13] 刘春早,黄益宗,雷鸣,等.重金属污染评价方法 (TCLP) 评价资江流域土壤重金属生态风险[J].环境化学,2011,30(9):1582-1589.
LIU C Z, HUANG Y Z, LEI Mi, et al. Assessment of ecological risks of heavy metal contaminated soils in the Zijiang River region by toxicity characteristic leaching procedure [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(9):1582-1589 (in Chinese).
- [14] NEMATI K, ABU BAKAR N K, ABAS M R, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1):402-410.
- [15] 张朝阳,彭平安,宋建中,等.改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J].生态环境学报,2012, 21(11):1881-1884.
ZHANG C Y, PENG P G, SONG J Z, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese

- soil reference material [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11): 1881-1884 (in Chinese).
- [16] 蔡怡敏, 陈卫平, 彭驰, 等. 顺德水道土壤及沉积物中重金属分布及潜在生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1763-1770.
CAI Y M, CHEN W P, PENG C. Spatial distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in soils and sediments in Shunde waterway, Southern China [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(5): 1763-1770 (in Chinese).
- [17] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
China Environmental Monitoring Station. Background value of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990 (in Chinese).
- [18] 吴劲楠, 龙健, 刘灵飞, 等. 某铅锌矿区农田重金属分布特征及其风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 1054-1063.
WU J N, LONG J, LIU L F, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil of a lead-zinc mining area [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 1054-1063 (in Chinese).
- [19] 卢聪, 李涛, 付义临, 等. 基于生物可利用性与宽浓度范围的 Hakanson 潜在生态风险指数法的创建——以小秦岭金矿区农田土壤为例 [J]. *地质通报*, 2015, 34(11): 2054-2060.
LU C, LI T, FU Y L, et al. The improvement of Hakanson index based on bioavailability and wide concentration range: A case study of the farmland soil over the Xiaolinling gold mining area for potential ecological risk assessment of heavy metals of contaminated soil [J]. *Geological Bulletin of China*, 2015, 34(11): 2054-2060 (in Chinese).
- [20] 杨冰凡, 胡鹏杰, 李柱, 等. 重金属高污染农田土壤 EDTA 淋洗条件初探 [J]. *土壤*, 2013, 45(5): 928-932.
YANG B F, HU P J, LI Z, et al. Research on the wash condition using EDTA for a heavy metal severely contaminated agricultural soil [J]. *Soil*, 2013, 45(5): 928-932 (in Chinese).
- [21] 杜尔登, 张申耀, 冯欣欣, 等. 光催化降解内分泌干扰物双酚 A 的响应面分析与优化 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(12): 5124-5128
DU E D, ZHANG S Y, FENG X X, et al. Response surface analysis and optimization for photocatalytic degradation of endocrine disruptor chemical bisphenol A [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(12): 5124-5128 (in Chinese).
- [22] 张帆, 张进明, 肖梅, 等. 响应面法优化催化臭氧氧化处理邻苯二甲酸二甲酯废水的研究 [J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(10): 1092-1096.
ZHANG F, ZHANG J M, XIAO M, et al. Optimization of catalytic ozonation dimethyl phthalate wastewater treatment with response surface methodology [J]. *Environmental pollution and Control*, 2017, 39(10): 1092-1096 (in Chinese).
- [23] 苟志祥, 姚静波, 王明新, 等. 超声辅助 EDDS-EGTA 淋洗对土壤重金属形态、环境风险的影响及响应面优化 [J]. *环境科学学报* 2018, 38(7): 2858-2867.
XUN Z X, YAO J B, WANG M X, et al. Effects of ultrasound-assisted EDDS/EGTA washing on specification and environmental of heavy metals in soil and optimization by response surface method [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(7): 2858-2867 (in Chinese).
- [24] MU'AZU N D, HALADU S A, JARRAH N, et al. Polyaspartate extraction of cadmium ions from contaminated soil: Evaluation and optimization using central composite design [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 58-68.
- [25] 林维晟, 吴海泉, 胡家朋, 等. 生物酶生态修复重金属污染土壤 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12): 6147-6153.
LIN W S, WU H Q, HU J P, et al. Bioremediation of heavy metal contaminated soil by enzymes [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(12): 6147-6153 (in Chinese).
- [26] 林维晟, 龚新怀, 胡家朋, 等. 酶强化茶皂素修复重金属污染土壤的研究 [J]. *中国水土保持*, 2015(6): 44-48.
LIN W S, GONG X H, HU J P, et al. Rehabilitation of heavy metal contaminated soil by enzyme strengthened tea saponin [J]. *Soil and Water Conservation in China*, 2015(6): 44-48 (in Chinese).
- [27] BEIVUAN J, TSANG D C, OK Y S, et al. Integrating EDDS-enhanced washing with low-cost stabilization of metal-contaminated soil from an e-waste recycling site [J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 426-432.
- [28] ZHANG W H, HUANG H, TAN F F et al. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3): 369-376.
- [29] 尹雪, 陈家军, 吕策. 螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征 [J]. *环境科学*, 2014, 35(2): 733-739.
YIN X, CHEN J J, LU C. Impact of compounded chelants on removal of heavy metals and characteristics of morphologic change in soil from heavy metals contaminated sites [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(2): 733-739 (in Chinese).
- [30] 刘仕翔, 胡三荣, 罗泽娇. EDTA 和 CA 复配淋洗剂对重金属复合污染土壤的淋洗条件研究 [J]. *安全与环境工程*, 2017, 24(3): 77-83.
LIU S X, HU S R, LUO Z J. Study on compounding EDTA and CA leaching heavy metals contaminated soil [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, 24(3): 77-83 (in Chinese).