

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018111404

王明新, 张金永, 肖扬, 等. EGTA 淋洗和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  钝化联合修复重金属污染土壤[J]. 环境化学, 2019, 38(10): 2366-2375.

WANG Mingxing, ZHANG Jinyong, XIAO Yang, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil by combined EGTA washing and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  immobilization[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(10): 2366-2375.

## EGTA 淋洗和 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化联合修复重金属污染土壤\*

王明新\*\* 张金永 肖扬 王世泽

(常州大学环境与安全工程学院, 常州, 213164)

**摘要** 为进一步削减螯合淋洗后土壤残留重金属的环境风险, 采用淋洗与钝化相结合的方法修复重金属污染土壤. 研究了乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA)淋洗、磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )钝化及两者联合修复对土壤重金属洗脱率的影响, 并分别采用 TCLP 法和 BCR 法分析重金属浸出浓度及化学形态分布, 构建了涵盖土壤重金属残留量、生物有效性和毒性的环境风险评估方法, 对淋洗、钝化及其联合修复效果进行了评价. 结果表明, EGTA 对 Cu 和 Cd 具有较好的洗脱效果, 降低了土壤 Cu、Zn 和 Cd 浸出浓度, 提高了 Pb 浸出浓度, 削减了可还原态 Cu 残留量、弱酸提取态和可还原态 Zn 残留量、可还原态 Pb 残留量以及弱酸提取态、可还原态 Cd 残留量. 随着  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  投加量的增加, Pb、Cd 和 Cu 浸出浓度呈下降趋势, Zn 浸出浓度先上升后下降.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  对重金属形态分布的影响主要表现为降低弱酸态或可还原态重金属占比, 提高残渣态重金属占比. EGTA 和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  联合修复显著降低了 4 种重金属的可还原态残留量和弱酸提取态 Pb、Cd 残留量, 大幅度削减了 Cd 和 Cu 的浸出浓度和环境风险. Zn 污染土壤宜淋洗修复, Pb 污染土壤宜钝化修复, Cd 和 Cu 污染土壤深度修复宜淋洗/钝化联合处理.

**关键词** 土壤, 重金属, 淋洗, 钝化, 环境风险.

## Remediation of heavy metal contaminated soil by combined EGTA washing and $\text{KH}_2\text{PO}_4$ immobilization

WANG Mingxing\*\* ZHANG Jinyong XIAO Yang WANG Shize

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

**Abstract:** In order to further reduce the environmental risk of heavy metals remaining in the soil after chelation, a combination method of washing and immobilization was used to repair heavy metal contaminated soil. The washing rates, leaching concentration and chemical specification of heavy metals in soil by ethylenediamine tetraacetic acid (EGTA) washing, potassium dihydrogen phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) immobilization and their combination treatment were studied. The TCLP method and BCR method were used to analyze the leaching concentration and chemical form distribution of heavy metals. An environmental risk assessment method covering soil heavy metal concentration, bioavailability and toxicity was constructed to evaluate the remediation efficiency. The results showed that EGTA had higher removal rates of Cu and Cd. EGTA treatments reduced the leaching concentration of Cu, Zn and Cd in soil, and the increased the leaching concentration of Pb.

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

\* 国家自然科学基金(41772240), 江苏省“六大人才高峰”项目(JNHB-003)和江苏省高校“青蓝工程”项目资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (41772240), the “Six Major Talent Summit” Project of Jiangsu Province (JNHB-003) and the “Qing Lan” Project for university of Jiangsu Province.

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

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

Considering chemical specification of heavy metals, EGTA treatments reduced the reducible Cu, weak acid extractable and reducible Zn, the reducible and residual Pb, the weak acid extractable and reducible Cd residues in soil. With the increase of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dosage, the leaching concentration of Pb, Cd and Cu showed a downward trend, and the leaching concentration of Zn increased first and then decreased. The effect of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  on the chemical specification of heavy metals was mainly reflected in the decrease of the proportion of the weak acid extractable fraction or the reducible fraction, and the increase of the residual fraction. The combination of EGTA and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  significantly reduced the reducible heavy metals and the weak acid extractable Pb and Cd residues. Combined remediation had a synergistic effect on reducing cadmium leaching concentrations and environmental risks. Washing was suitable for Zn contaminated soil remediation, immobilization was suitable for Pb contaminated soil, and combined washing and immobilization was suitable for Cd or Cu contaminated soil deep remediation.

**Keywords:** soil, heavy metals, washing, immobilization, environmental risk assessment.

重金属污染土壤修复技术主要有淋洗<sup>[1]</sup>、固化/稳定化<sup>[2]</sup>、还原<sup>[3]</sup>和电动修复<sup>[4]</sup>等。淋洗技术能快速、高效洗脱土壤中的重金属,其中乙二胺四乙酸(EDTA)因对土壤中多种重金属具有较好的螯合能力和洗脱效果而被广泛研究和应用<sup>[5-6]</sup>。但 EDTA 难以生物降解,在土壤中的半衰期较长,因此许多研究采用 N,N'-乙二胺二琥珀酸(EDDS)、谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)或乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA)等易生物降解的螯合剂来替代或部分替代 EDTA<sup>[7-8]</sup>。然而,螯合剂使用不当有可能活化残留重金属<sup>[9-11]</sup>,致使重金属更容易迁移,造成深层土壤、地下水或地表水的二次污染<sup>[12]</sup>,对植物、微生物造成毒害<sup>[13-14]</sup>。因此,淋洗虽然可以降低重金属含量,但应评估淋洗后残留重金属的环境风险,可能需要进一步的钝化处理。

采用淋洗/钝化相结合的修复技术,可以通过钝化剂与土壤重金属发生沉淀、吸附、络合或氧化还原等反应,改变重金属在土壤中的赋存形态,从而降低淋洗后土壤残留重金属的活性,进一步削减残留重金属的环境风险<sup>[15-16]</sup>。在各种钝化剂中,磷酸盐可以显著降低土壤中多种重金属的有效态含量,还可以大幅度提高土壤中速效磷的含量,因此被广泛用于重金属污染土壤钝化修复,尤其是 Pb 污染土壤的钝化修复<sup>[17-19]</sup>。

目前不同修复技术往往采用不同的方法来评价修复效果。对于淋洗修复,评价指标通常为重金属洗脱率<sup>[20-21]</sup>,很少考虑淋洗可能造成的二次污染。对于钝化修复,通常采用浸提法评价钝化修复对重金属的稳定化效果<sup>[22-23]</sup>,但没有考虑钝化处理其实没有降低土壤重金属含量。此外,对于多种重金属复合污染土壤修复效果的评价往往没有考虑不同重金属的毒性差异。因此,需要一个综合考虑土壤重金属残留量、稳定性和毒性及二次污染风险的综合评价方法,从而为不同技术方案提供一个统一的评价方法。

采用 EGTA 淋洗以降低土壤重金属残留量,而后采用磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )进行后续钝化处理,以降低土壤中残留重金属的生物有效性。构建涵盖土壤重金属残留量、稳定性和毒性的环境风险评价指标,综合反映修复方案对土壤重金属污染水平及二次污染风险的削减作用,对淋洗、钝化和淋洗/钝化联合处理效果进行评价,旨在为重金属污染土壤深度修复技术的优选与集成提供科学依据和评价方法。

## 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红壤,位于东经 119.9626°、北纬 31.6856°。土壤基本理化性质为:pH 值为 7.2,有机质含量为 7.48  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,速效氮、速效磷和速效钾分别为:35.54、24.77、121.42  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 含量分别为 36.47、30.62、93.65  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 0.08  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。该菜地远离污染源,土壤较为清洁,因此对于后续制备重金属污染土壤影响较小。采样深度为 0—30 cm,样品经自然风干后,去除碎石及杂草,研磨后过 2 mm 尼龙筛,加入一定量的  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶液,搅拌均匀,静置平衡两年.经检测,Cu、Zn、Pb 和 Cd 含量分别为 745.03、803.59、667.67、19.80 mg·kg<sup>-1</sup>.

### 1.2 实验设计

淋洗修复实验设计 5 个处理,EGTA 投加量分别为 0.1、0.2、0.5、1、2 g·L<sup>-1</sup>.每个处理称取供试土壤 5 g,置于锥形瓶中,加入一定量的 EGTA 和 25 mL 去离子水,经 180 r·min<sup>-1</sup>的速度震荡 2 h,之后倒入离心管,以 4000 r·min<sup>-1</sup>的速度离心 10 min 进行固液分离,取上清液检测重金属含量,换算为土壤重金属残留量.每个处理重复 2 次.

钝化修复实验设计 5 个处理,KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>投加量分别为 0.1%、0.5%、1%、2% 和 5%.每个处理称取供试土壤 5 g,置于锥形瓶中,加入一定量的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和 5 mL 去离子水,搅拌均匀,土壤自然风干 10 d,分析土壤重金属浸出浓度和残留重金属的化学形态分布特征.每个处理重复 2 次.

EGTA 淋洗和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>钝化联合修复实验设计 6 个处理,代码为 E1P1、E1P2、E1P3、E2P1、E2P2、E2P3,其中 E1 和 E2 分别代表 EGTA 投加量 1 g·L<sup>-1</sup>和 2 g·L<sup>-1</sup>,P1、P2 和 P3 分别代表 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>投加量 1%、2% 和 5%.每个处理称取土壤 5 g,置于锥形瓶中,加入一定量的 EGTA 和 25 mL 去离子水,经 180 r·min<sup>-1</sup>的速度震荡 120 min,之后倒入离心管,以 4000 r·min<sup>-1</sup>的速度离心 10 min,取上清液检测重金属含量.淋洗后的土壤样品中加入一定量的磷酸二氢钾和 5 mL 去离子水,搅拌均匀,自然风干 10 d,分析重金属浸出浓度和不同形态重金属的残留量.每个处理重复 2 次.

### 1.3 检测分析

采用 BCR 连续提取法<sup>[24]</sup>提取供试土壤不同化学形态重金属组分,分为弱酸提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)等 4 种不同形态,采用火焰原子吸收分光光度计(德国耶拿, novAA300)测定不同形态 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的质量浓度.

采用 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)法<sup>[25]</sup>检测修复前后土壤重金属浸出浓度,具体方法为:取土壤样品 2 g 放入容器,加入冰醋酸浸提液 40 mL,使液固比为 20:1,振荡 18±2 h,用 0.45 μm 孔径的滤膜过滤,取过滤液检测重金属含量.

### 1.4 评价方法

重金属污染土壤修复效果不仅需要考虑重金属残留量对土壤的环境风险,也应考虑土壤重金属残留量可能产生的二次污染风险,重金属残留量对土壤的环境风险可用残留重金属的富集系数来表示,土壤重金属残留量可采用土壤重金属浸出系数来表示,则重金属污染土壤修复效果可采用下式计算:

$$\varphi = (1 - \eta/\eta_0) \times 100$$

$$\eta = \sum_{i=1}^n (BCF_i \times LTC_i)$$

$$BCF = C_s/C_b$$

$$LTC = C_i/C_g$$

式中,  $\varphi$  表示环境风险削减率;  $\eta$  表示修复后土壤重金属环境风险指数,  $\eta_0$  表示修复前土壤重金属环境风险指数;  $BCF_i$  表示土壤中第  $i$  种重金属的富集系数,反映土壤重金属残留量的环境风险,  $C_b$  采用江苏省土壤重金属背景值, mg·kg<sup>-1</sup>, 其数值分别为 Cu(23.40)、Zn(64.80)、Pb(22.00) 和 Cd(0.085)<sup>[26]</sup>.  $LTC_i$  为土壤中第  $i$  种重金属浸出系数,反映残留重金属的二次污染风险,  $C_i$  为第  $i$  种重金属的 TCLP 浸出浓度,反映该重金属的稳定性和生物有效性;  $C_g$  为土壤 TCLP 浸出液重金属浓度标准限值, mg·L<sup>-1</sup>, 其数值分别为 Cu(1)、Zn(1)、Pb(0.05) 和 Cd(0.01)<sup>[25]</sup>.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 EGTA 淋洗修复效果

表 1 是 EGTA 对土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 等 4 种重金属的洗脱效果.由表 1 可见,4 种重金属的洗脱率均随着 EGTA 投加量的增加而增加,Cd 可在较低 EGTA 投加量下达到较高的洗脱率,当 EGTA 投加量大于 0.1 g·L<sup>-1</sup>时 Cd 洗脱率的增幅逐渐降低.EGTA 投加量为 2 g·L<sup>-1</sup>时 Cu、Zn、Pb 和 Cd 等 4 种重金

属的洗脱率分别为 53.29%、38.76%、18.93% 和 41.74%。可见,EGTA 对 Cu、Zn 和 Cd 具有较好的洗脱效果,对 Pb 的洗脱效果则相对较弱,与 EDTA 对铜的洗脱效果相比有较大差距<sup>[12-14]</sup>,因此对于 Pb 污染土壤需要寻求更具有洗脱效果且无毒的淋洗剂,或者对 EGTA 淋洗后的土壤进行后续处理。冯静等<sup>[27]</sup>对铅锌厂重金属污染土壤的修复研究也表明,EGTA 对 Cd 具有较高的洗脱效果,但其对 Cu 的洗脱率远低于本研究结果,可能是因为该研究供试土壤中 Cu 含量很低,因此洗脱难度较大。

表 1 EGTA 投加量对土壤重金属洗脱率的影响

Table 1 Effect of EGTA dosage on removal rate of heavy metals in soil

EGTA 投加量 EGTA dose/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	重金属洗脱率 Heavy metal washing rate/%			
	Cu	Zn	Pb	Cd
0	0.25±0.04	0.11±0.01	0.05±0.01	2.01±0.22
0.1	9.48±0.01	0.25±0.01	0.51±0.01	31.83±0.66
0.2	15.05±0.01	0.72±0.01	0.62±0.01	32.90±2.18
0.5	23.85±0.03	7.00±0.01	1.23±0.01	37.88±0.64
1	37.27±0.03	20.94±0.03	7.86±0.01	39.65±0.57
2	53.29±0.20	38.76±0.13	18.93±0.04	41.74±0.57

表 2 是不同 EGTA 投加量对供试土壤淋洗后 4 种残留重金属 TCLP 浸出浓度的影响。由表 2 可见,Cu、Zn 和 Cd 浸出浓度均随着 EGTA 投加量的增加而下降,其中 Zn 和 Cd 浸出浓度降幅最大。当 EGTA 投加量为  $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,Zn 和 Cd 浸出浓度削减率分别为 47.70% 和 74.47%,Cu 浸出浓度削减率为 20.87%,Pb 浸出浓度则随着 EGTA 投加量的增加而呈提高趋势,当 EGTA 投加量为  $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,Pb 浸出浓度为淋洗前的 2.05 倍。这可能是由于 EGTA 对 Pb 的洗胶率较低或较慢,因此淋洗后残留于土壤的 Pb 仍然较多,与吸附于土壤中的 EGTA 形成络合物,因此反而提高了 Pb 的浸出浓度。因此需要采取后续措施提高 Pb 洗脱率或降低 Pb 浸出浓度,以管控其可能产生的潜在二次污染风险。

表 2 EGTA 投加量对土壤重金属浸出浓度的影响

Table 2 Effect of EGTA dose on soil heavy metal leaching concentration

EGTA 投加量 EGTA dose/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	重金属浸出浓度 Heavy metal leaching concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )			
	Cu	Zn	Pb	Cd
0	14.42±0.81	24.45±0.17	0.83±0.01	0.47±0.08
0.1	13.47±0.92	22.67±0.49	1.06±0.03	0.21±0.09
0.2	13.08±0.89	23.67±0.23	1.06±0.05	0.20±0.08
0.5	12.56±1.12	21.62±0.21	1.02±0.02	0.17±0.08
1	13.79±0.93	17.27±0.23	0.98±0.01	0.15±0.08
2	11.41±0.70	12.79±0.13	1.70±0.08	0.12±0.01

图 1 是 EGTA 投加量对土壤残留重金属化学形态分布的影响。由图 1 可见,供试土壤 Cu 和 Zn 主要以弱酸提取态和可还原态为主;Pb 则以可还原态存在,其它 3 种形态占比很低;Cd 以弱酸提取态、可还原态和残渣态存在,可氧化态占比很低。EGTA 淋洗显著降低了土壤中可还原态 Cu 残留量,可氧化态和残渣态 Cu 含量也得到有效削减,但由于两者在供试土壤中占比较低,因此对 Cu 洗脱效果的影响相对较小,弱酸提取态 Cu 总体上呈下降趋势。随着 EGTA 投加量的增加,不同形态的 Zn 均呈下降趋势,其中弱酸提取态和可还原态 Zn 残留量下降幅度最大;可氧化态和残渣态 Zn 由于占比较小,因此对 Zn 洗脱效果的影响也相对较小。EGTA 淋洗降低了土壤可还原态、可氧化态和残渣态 Pb 残留量,其中可还原态 Pb 残留量下降幅度最大。EGTA 淋洗提高了弱酸提取态 Pb 含量,这可能是 Pb 浸出浓度提高的重要原因。EGTA 淋洗大幅度降低了土壤中弱酸提取态和可还原态 Cd 残留量,提高了可氧化态和残渣态 Cd 残留量,表明淋洗过程中部分重金属发生了形态转化,有弱酸提取态或可还原态转换为可氧化态或残渣态。综上所述,EGTA 主要通过降低弱酸提取态或可还原态等“活性态”重金属来达到洗脱土壤重金属的目的,同时可能伴随着部分“活性态”重金属转化为“惰性态”重金属。

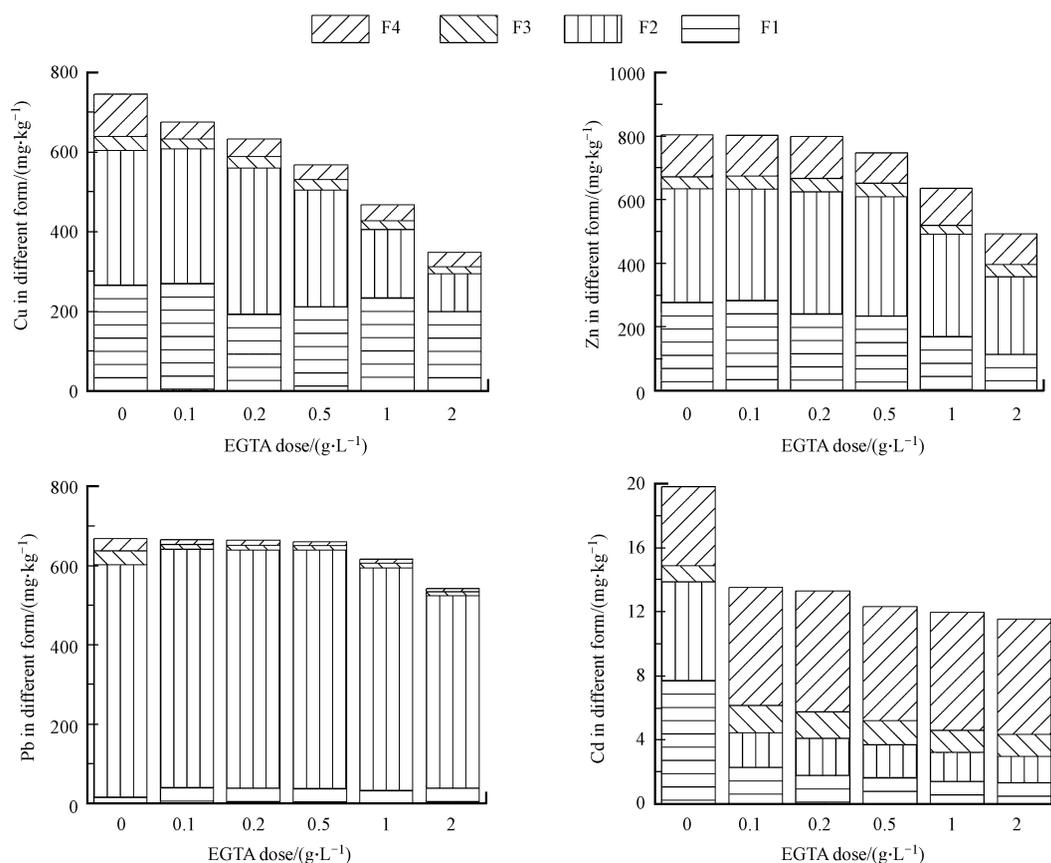


图1 EGTA投加量对土壤残留重金属化学形态组分分布的影响

Fig.1 Effect of EGTA dosage on chemical specification of residual heavy metals in soil

## 2.2 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化修复效果

表3反映 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 对土壤中Cu、Zn、Pb和Cd等4种重金属浸出浓度的影响.由表3可见,总体上土壤中Cu和Zn浸出浓度较高,Pb和Cd浸出浓度则较低,这与供试土壤重金属含量及不同重金属的活性差异有关,通常Pb在土壤中比较稳定,活性、迁移能力和生物有效性较低.

表3  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 投加量对土壤重金属浸出浓度的影响

Table 3 Effect of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dosage on soil heavy metal leaching concentrations

$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 剂量 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ dose/%	重金属浸出浓度 Heavy metal leaching concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )			
	Cu	Zn	Pb	Cd
0	14.42±0.81	24.45±0.17	0.83±0.01	0.47±0.08
0.1	14.47±0.58	19.69±0.26	1.15±0.41	0.34±0.05
0.5	13.98±0.19	20.61±0.69	0.58±0.29	0.34±0.10
1	13.44±0.54	21.39±0.11	0.56±0.64	0.34±0.07
2	10.13±0.10	26.26±0.06	0.08±0.01	0.37±0.08
5	10.53±0.03	19.47±0.06	0.05±0.25	0.28±0.01

Cu浸出浓度总体上随着 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 的增加而降低,但降幅相对较小.当 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 投加量为2%时,Cu浸出浓度与淋洗前(CK)相比降低了29.75%. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 对Zn浸出浓度的影响较小,当 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 投加量为2%时,Zn浸出浓度有所上升,其它处理则低于淋洗前.磷酸盐对Zn的钝化机制主要取决于表面络合或吸附,对于中碱性土壤,加入磷酸盐容易引发土壤pH降低,可能导致活性态Zn增加,如采用含磷物质和碱性物质配施的方式可以较为有效削减Zn的活性态残留量<sup>[28-29]</sup>. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 对Cd浸出浓度也有稳定的削减作用,当 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 投加量为5%时,Cd浸出浓度削减率为40.43%. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 对Pb浸出浓度具有较好的削减效果,当 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 投加量为2%时,Pb浸出浓度削减率达91.70%.有相关研究表明,羟基磷灰石、钙

镁磷肥和磷矿粉等不同磷肥对酸性土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 等重金属均有较高的稳定化效果<sup>[19]</sup>,磷酸盐对 Pb 的钝化效果比其它重金属显著<sup>[30]</sup>.综上所述, $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 对 Pb 和 Cd 具有较好的钝化效果,对 Cu 和 Zn 的钝化作用相对较弱,投加量不合理时还可能提高 Zn 的浸出浓度.因此,采用  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  钝化修复重金属污染土壤时需关注土壤重金属的酸碱性,钝化处理后还需要进行长期监测和评估残留重金属的长期稳定性.对于 Cu 和 Zn 污染土壤,可以考虑采用羟基磷灰石、钙镁磷肥和磷矿粉进行钝化修复<sup>[19]</sup>.

图 2 反映  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  投加量对土壤重金属化学形态分布的影响.由图 2 可知, $\text{KH}_2\text{PO}_4$  显著降低了弱酸提取态和可氧化态 Cu 占比,提高了可还原态和残渣态 Cu 占比,可能是弱酸提取态和可氧化态 Cu 经  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  钝化修复后部分转换为可还原态或残渣态.添加  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  降低了可氧化态和可还原态 Zn 占比,提高了残渣态占比;当  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  投加量为 1% 时,弱酸提取态占比与淋洗前相比提高了 19.64%,其它剂量下则与 CK 差异较小.添加  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  提高了残渣态 Pb 占比,降低了可氧化态 Pb 占比,酸可提取态 Pb 占比先降低后提高,可还原态 Pb 占比则是先提高后降低.添加  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  大幅度降低了弱酸提取态 Cd 占比,提高了可氧化态和残渣态 Cd 占比,可还原态 Cd 则呈现先降低后提高趋势.综上所述, $\text{KH}_2\text{PO}_4$  主要通过降低弱酸提取态占比和提高残渣态占比来钝化土壤中的 Cu 和 Cd,通过提高残渣态占比来钝化土壤中的 Pb,对土壤中 Zn 化学形态分布的影响则较小.

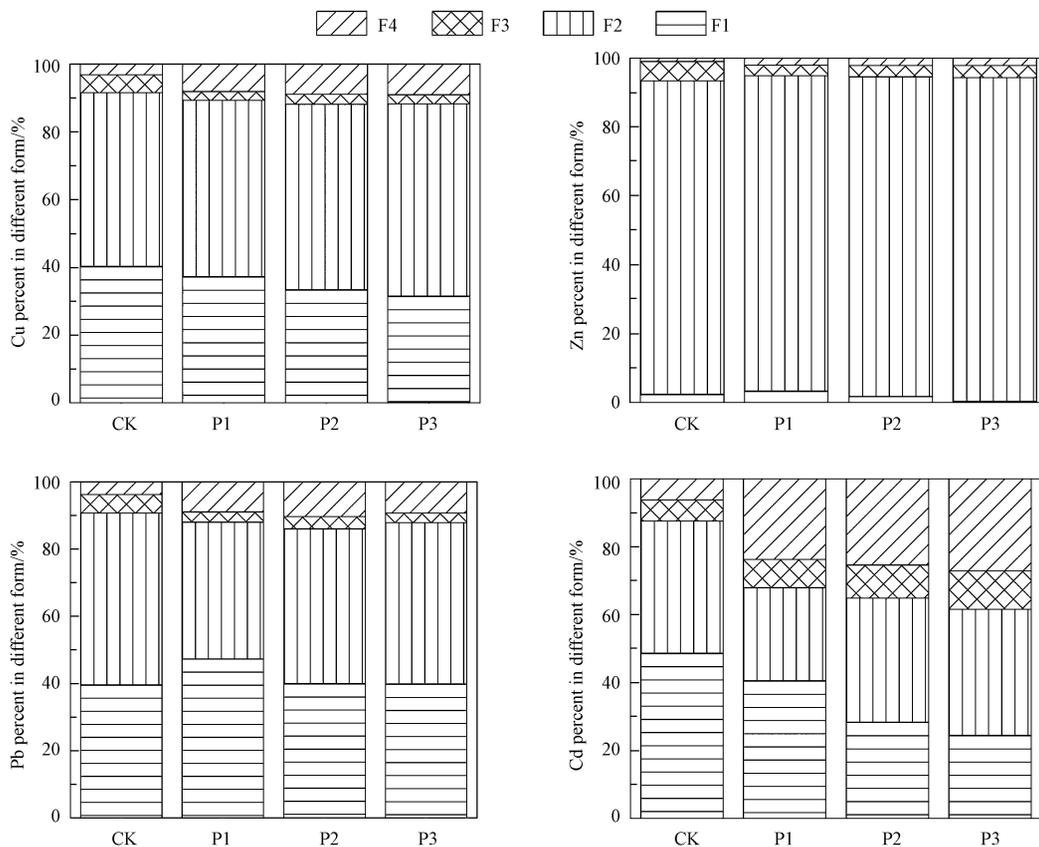


图 2  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  投加量对土壤重金属形态分布的影响

Fig.2 Effect of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dosage on chemical specification of heavy metals in soil

### 2.3 EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复效果

表 4 是 EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  联合修复对 4 种重金属污染土壤的修复效果.由表 4 可知,与 CK 相比,EGTA 淋洗显著降低了 Cu、Zn 和 Cd 的浸出浓度,但增加了 Pb 的浸出浓度, $\text{KH}_2\text{PO}_4$  处理大幅度降低了 Pb 和 Cd 浸出浓度,对 Cu 和 Zn 浸出浓度的削减作用较小.与 EGTA 淋洗相比,EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  联合修复进一步降低了 4 种重金属的浸出浓度,其中 Pb 的削减效果最好.总体上看,EGTA 淋洗对 Zn 和 Cd 浸出浓度的削减作用较好, $\text{KH}_2\text{PO}_4$  钝化对 Pb 浸出浓度的削减作用较好. EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  联合修复可以进一步降低 Pb 和 Cd 的浸出浓度,对 Cu 和 Zn 浸出浓度的削减作用与单独 EGTA 淋洗差异较小.

表4 EGTA-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>联合修复对土壤重金属浸出浓度的影响Table 4 Effect of combined EGTA-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> on leaching concentration of heavy metals in soil

处理 Treatment	重金属浸出浓度 Heavy metal leaching concentration (mg·L <sup>-1</sup> )			
	Cu	Zn	Pb	Cd
CK	14.42±0.81	24.45±0.17	0.83±0.01	0.47±0.08
E1	13.79±0.93	17.27±0.23	0.98±0.01	0.15±0.08
E2	11.41±0.7	12.79±0.13	1.7±0.08	0.12±0.01
P1	13.44±0.54	21.39±0.01	0.56±0.03	0.34±0.07
P2	10.13±0.1	26.26±0	0.08±0	0.37±0.08
P3	10.53±0.03	19.47±0	0.05±0.01	0.28±0.01
E1P1	9.39±0.17	16.51±0.42	0.33±0.04	0.06±0.01
E1P2	10.37±0.19	16.91±0.21	0.12±0.05	0.07±0.01
E1P3	11.92±0.24	16.56±0.02	0.05±0.05	0.07±0.01
E2P1	8.87±0.29	12.62±0.17	0.63±0.05	0.06±0.01
E2P2	11.02±0.17	13.10±0.04	0.22±0.05	0.08±0.01
E2P3	11.09±0.69	13.29±0.31	0.06±0.05	0.09±0.01

图3反映EGTA-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>联合修复对4种重金属化学形态分布的影响.由图3可知,可通过与E1P1相比,分析增加EGTA或KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>投加量对4种重金属化学形态分布的影响.对于Cu,增加EGTA投加量提高了弱酸提取态Cu残留量,降低了可还原态Cu残留量;增加KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>投加量提高了弱酸提取态Cu残留量,降低了可还原态Cu残留量.对于Zn,增加EGTA投加量则各形态Zn残留量均有所降低,增加KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>投加量对各形态Zn的影响较小.对于Pb,增加EGTA投加量大幅度降低可还原态Pb残留量,对其它形态的影响较小;增加KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>投加量可进一步降低弱酸提取态Pb残留量.对于Cd,增加EGTA投加量可进一步降低可还原态和残渣态Cd残留量,增加KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>投加量对各形态Cd的影响均较小.通过比较不同处理中重金属化学形态分布的变化幅度,可以看出EGTA-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>联合修复的主要机理是通过降低可还原态重金属含量修复Cu和Pb污染土壤,通过降低弱酸提取态和可还原态重金属含量来修复Zn和Cd污染土壤.

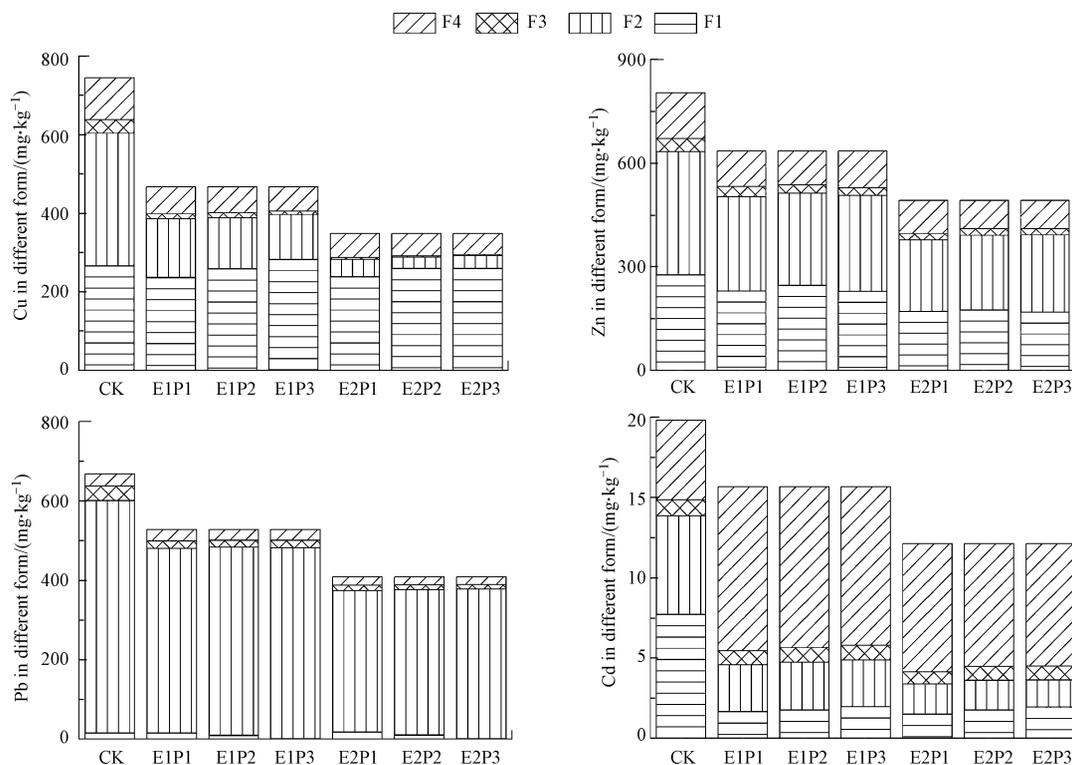
图3 EGTA-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>联合修复对土壤重金属化学形态分布的影响Fig.3 Effect of combined remediation with EGTA and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> on chemical specification of heavy metal forms in soil

表 5 是不同修复条件下土壤重金属的环境风险削减率.由表 5 可知,EGTA 对 Cu 的 ERI 具有较好的削减效果, $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化处理的 ERI 削减率较低. EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复与 EGTA 淋洗相比可以进一步削减 Cu 的 ERI,因此 Cu 污染土壤可采取 EGTA 淋洗或 EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复,深度修复宜采用淋洗/钝化联合处理.EGTA 对 Zn 的 ERI 具有较好的削减效果, $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化处理的 ERI 削减率较低甚至为负,其原因是  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 使用不当有可能提高 Zn 的浸出浓度.与 EGTA 淋洗相比,EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复可以进一步削减 Zn 的 ERI,但增幅很小.因此,Zn 污染土壤宜采用 EGTA 淋洗修复.EGTA 对 Pb 的 ERI 的削减效果较差,甚至产生负面影响,其原因是 EGTA 容易提高 Pb 的浸出浓度. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化处理可以大幅度削减 Pb 的 ERI.与  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化处理相比,EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复可以进一步削减 Pb 的 ERI,但增幅很小.因此,Zn 污染土壤宜采用磷酸二氢钾钝化修复.EGTA 对 Cd 的 ERI 具有较好的削减效果, $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化处理对 Cd 的 ERI 削减也具有一定的效果,但削减率低于 EGTA 淋洗.与 EGTA 淋洗相比,EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复可以进一步削减 Cd 的 ERI.因此,Cd 污染土壤可采取 EGTA 淋洗或 EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复,深度修复宜采取 EGTA/ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合处理.供试土壤中 Cd 的 BCF 和 LTC 值远高于其它 3 种重金属,环境风险最大,因此不同修复条件下土壤重金属 ERI 总削减率与 Cd 较为相似,因此宜采取 EGTA 淋洗或 EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复,深度修复宜采用淋洗/钝化联合处理.

表 5 不同处理的环境风险削减率

Table 5 Environmental risk reduction rates of different treatments

处理 Treatment	环境风险削减率 Environmental risk reduction rate/%				
	Cu	Zn	Pb	Cd	Total
E1	39.99±1.55	44.16±1.5	6.71±1.31	74.74±4.27	48.75±2.21
E2	63.03±4.02	67.97±2.61	-24.84±2.98	84.1±3.85	65.95±3.32
P1	6.8±1.53	12.52±1.66	33.26±0.98	25.86±6.51	15.69±2.82
P2	29.77±1.33	-7.4±1.84	90.52±0.37	19.63±6.78	11.97±2.83
P3	26.93±1.36	20.38±1.59	93.48±0.31	40.35±5.84	30.46±2.49
E1P1	59.13±1.28	46.62±1.46	69.01±0.75	90.35±2.64	61±1.64
E1P2	54.88±1.35	45.31±1.48	88.47±0.46	88.72±2.85	60.11±1.68
E1P3	48.13±1.44	46.46±1.46	95.02±0.3	88.58±2.87	59.62±1.69
E2P1	71.25±3.54	68.4±2.6	53.94±1.81	92.16±2.7	73.99±2.76
E2P2	64.31±3.95	67.18±2.65	83.77±1.07	88.95±3.21	72.77±2.91
E2P3	64.06±1.39	66.71±1.31	95.24±0.34	87.76±3.38	72.8±1.75

### 3 结论 (Conclusion)

(1)EGTA 对 Cu、Zn 和 Cd 具有较好的洗脱效果,且显著降低了其浸出风险,对 Pb 的洗脱效果较差,且存在较大的浸出风险.EGTA 对弱酸提取态和可还原态重金属的洗脱效果较好,对其它形态重金属的洗脱效果较差.

(2) $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 对 Pb 和 Cu 具有较好的钝化效果,对 Zn 和 Cd 的效果较弱,投加量不合理时还可能提高 Zn 的浸出风险. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 处理主要通过降低弱酸态或可还原态占比、提高土壤重金属残渣态占比来实现钝化土壤重金属的目的.

(3)EGTA 淋洗对 Cu、Zn 和 Cd 环境风险的削减效果显著大于  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化效果,相反  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化处理对 Pb 的环境风险削减效果显著大于 EGTA 淋洗的环境风险削减作用. EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复可显著提高 Cu 和 Pb 环境风险削减率的上限.

(4)Zn 污染土壤宜采用单独 EGTA 淋洗修复,Pb 污染土壤宜采用  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 钝化修复,Cu 和 Cd 污染土壤宜采用淋洗/钝化联合处理.供试土壤由于 Cd 环境风险远高于其它 3 种重金属,因此宜采用 EGTA- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 联合修复.

## 参考文献 (References)

- [ 1 ] 邓红侠, 田鹏, 丁克廉, 等. 不同淋洗剂对壤土中 Cu、Pb 的淋洗效果及对其他元素淋出的影响[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1343-1352.  
DENG H X, TIAN P, DING K L, et al. Leaching effects of copper and lead from contaminated Lou soil using different eluent and influence on other major elements[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(6): 1343-1352(in Chinese).
- [ 2 ] 钟振宇, 赵庆圆, 陈灿, 等. 腐殖酸和含磷物质对模拟铅污染农田土壤的钝化效应[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1327-1336.  
ZHONG Z Y, ZHAO Q Y, CHEN C, et al. Passivation of simulated lead contaminated farmland soil using humic acid and phosphate [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1327-1336(in Chinese).
- [ 3 ] 郑超, 彭辉婷, 杨杰文, 等. 纳米氧化铁催化柠檬酸还原 Cr(VI) 及其土壤环境意义[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2370-2376.  
ZHENG C, PENG H, YANG J, et al. Characterization of nano iron oxide catalyzed Cr(VI) reduction by citric acid and its significance to soil environments[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2370-2376 (in Chinese).
- [ 4 ] 温东东, 付融冰, 张卫, 等. 不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 1209-1217.  
WEN D D, FU R B, ZHANG W, et al. Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals contaminated soils by stainless steel electrodes as well as the phenomenon and mechanism of electrode corrosion and crystallization[J]. Environmental Science, 2017, 38(3): 1209-1217 (in Chinese).
- [ 5 ] 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).
- [ 6 ] WANG G, ZHANG S, ZHONG Q, et al. Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties[J]. Science of the Total Environment, 2018, 625: 1021-1029.
- [ 7 ] CHAE Y, CUI R, WOONG K S, et al. Exoenzyme activity in contaminated soils before and after soil washing:  $\beta$ -glucosidase activity as a biological indicator of soil health [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2017, 135: 368-374.
- [ 8 ] TRELLE C, OTURAN N, PECHAUD Y, et al. Anodic oxidation of surfactants and organic compounds entrapped in micelles-selective degradation mechanisms and soil washing solution reuse [J]. Water Research, 2017, 118: 1-11.
- [ 9 ] TSANG D C, HARTLEY N R. Metal distribution and spectroscopic analysis after soil washing with chelating agents and humic substances [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2014, 21(5): 3987-3995.
- [ 10 ] BEIYUAN J, TSANG D C W, YONG S O, 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.
- [ 11 ] YOO J C, BEIYUAN J, WANG L, et al. A combination of ferric nitrate/EDDS-enhanced washing and sludge-derived biochar stabilization of metal-contaminated soils [J]. Science of the Total Environment, 2018, 616-617: 572-582.
- [ 12 ] WU L H, LUO Y M, XING X R, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk [J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2004, 102(3): 307-318.
- [ 13 ] LUO C, SHEN Z, LI X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS [J]. Chemosphere, 2005, 59(1): 1-11.
- [ 14 ] EPELDE L, HERNÁNDEZ-ALLICA J, BECERRIL J M, et al. Effects of chelates on plants and soil microbial community: Comparison of EDTA and EDDS for lead phytoextraction [J]. Science of the Total Environment, 2008, 401(1-3): 21-28.
- [ 15 ] BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, THANGARAJAN R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils—to mobilize or to immobilize? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266(4): 141-166.
- [ 16 ] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 污灌区镉污染土壤钝化修复及其生态效应研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1467-1473.  
SUN Y B, XU Y M, SHI X, et al. The immobilization remediation of Cd contaminated soils in wastewater irrigation region and its ecological effects [J]. China Environmental Science, 2012, 32(8): 1467-1473(in Chinese).
- [ 17 ] CAO X, MA L, LIANG Y, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(11): 4884-4889.
- [ 18 ] YAN Y, QI F, BALAJI S, et al. Utilization of phosphorus loaded alkaline residue to immobilize lead in a shooting range soil [J]. Chemosphere, 2016, 162: 315-323.
- [ 19 ] MIGNARDI S, CORAMI A, FERRINI V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn [J]. Chemosphere, 2012, 86(4): 354-360.
- [ 20 ] KULIKOWSKA D, GUSIATIN Z M, BUŁKOWSKA K, et al. Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 882-891.
- [ 21 ] JIANG J, YANG M, GAO Y, et al. Removal of toxic metals from vanadium-contaminated soils using a washing method: Reagent selection and parameter optimization [J]. Chemosphere, 2017, 180: 295-301.
- [ 22 ] 吴玉俊, 周航, 杨文强, 等. 组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较[J]. 环境科学, 2016, 37(7):

2791-2798.

WU Y J, ZHOU H, YANG W T, et al. Comparison of the persistence of a combined amendment stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in polluted paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(7): 2791-2798(in Chinese).

- [23] MOON D H, HWANG I, KOUTSOSPYROS A, et al. Stabilization of lead (Pb) and zinc (Zn) in contaminated rice paddy soil using starfish: A preliminary study [J]. *Chemosphere*, 2018, 199:459-467.
- [24] 姚静波, 王明新, 齐今笛, 等. 高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险: 以常州市为例[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 1807-1816.
- YAO J B, WANG M X, QI J D, et al. Pollution risk of heavy metals in dust from the building along elevated road: A case study in Changzhou[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5): 1807-1816(in Chinese).
- [25] WU W H, WANG F, SHI J C, et al. Immobilization of trace metals by phosphates in contaminated soil near lead/zinc mine tailings evaluated by sequential extraction and TCLP [J]. *Journal of Soils & Sediments Protection Risk Assessment & Rem*, 2013, 13(8): 1386-1395.
- [26] 中国环境监测总站. 1990. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社.  
China Environmental Monitoring Station. Background value of soil element in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 334-407(in Chinese).
- [27] 冯静, 张增强, 李念, 等. 铅锌厂重金属污染土壤的螯合剂淋洗修复及其应用[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5617-5625.  
FENG J, ZHANG Z Q, LI N, et al. Washing of heavy metal contaminated soil around a lead-zinc smelter by several chelating agents and the leached soil utilization[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(11): 5617-5625(in Chinese).
- [28] SAUVÉ S, MCBRIDE M, HENDERSHOT W. Soil Solution Speciation of Lead(II): Effects of Organic Matter and pH[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62(3): 618-621.
- [29] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 2015. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 309-313.  
WU L S, ZENG D M, MO X R, et al. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1): 309-313(in Chinese).
- [30] 蔡轩, 龙新宪, 种云霄, 等. 无机-有机混合改良剂对酸性重金属复合污染土壤的修复效应[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(12): 3991-4002.  
CAI X, LONG X X, CHONG Y X, et al. Inorganic-organic amendments for immobilization of metal contaminants in an acidic soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12): 3991-4002(in Chinese).