

钢铁工业遗留场地土壤重金属洗脱剂筛选研究

李艳梅^{1,2}, 雷梅¹, 陈同斌^{1*}, 杨军¹, 周小勇¹, 郭庆军¹, 马杰¹

1. 中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心, 北京 100101; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 土壤重金属污染限制了工业遗留场地再利用, 通过振荡试验考察了 HCl、HNO₃ 和 EDTA 对工业遗留场地土壤中超标重金属 Pb、Zn、Cd 和 As 的洗脱效果。结果表明: 土壤 Pb、Zn、Cd、As 的脱除效果均随洗脱剂浓度增加而增加; HCl、HNO₃ 和 EDTA 等 3 种洗脱剂浓度分别为 0.5、0.5 和 0.1 mol·L⁻¹ 时, 土壤 Pb、Cd 质量分数可降低至场地安全再利用的控制标准以内 (分别为 140 mg·kg⁻¹、1mg·kg⁻¹); 洗脱剂浓度分别增至 2、2 和 0.2 mol·L⁻¹ 时, 土壤 Pb、Cd 质量分数继续降低, Zn、As 质量分数有大幅降低但没有达到其相应的场地安全控制标准 (分别为 200、20 mg·kg⁻¹); 与 EDTA 相比, HCl 在低浓度时的重金属脱除效果较差, 但 HCl 浓度增加对重金属脱除率的提高效果更为明显; 洗脱液 pH 值(7.88~0.15)与重金属脱除率均呈显著负相关且与 As 的负相关系数最小, 说明洗脱液 pH 值变化对 As 去除的影响相对较小; 与 HCl 和 HNO₃ 相比, EDTA 洗脱液 pH 值与 Pb 脱除率之间的负相关系数较大, 与 Zn、Cd、As 脱除率之间的负相关系数较小, 说明 EDTA 洗脱液 pH 值变化更易对 Pb 的去除产生影响。

关键词: 洗脱; 重金属; 工业遗留场地; 土壤修复

中图分类号: X131.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2011) 04-0696-05

钢铁工业在炼焦、炼铁、钢精炼、烧结、铸轧及涂装过程中产生的大量重金属复合污染物逐年累积并残留于场区土壤^[1-3], 不仅制约场地及时安全再利用及城市健康可持续发展, 而且严重威胁周边土壤生态安全和居民身体健康^[2], 这类场地中的重金属污染物亟待有效控制或去除。

已有修复技术主要包括包埋(注入法)、异位修复(挖除、堆肥、化学氧化/还原、化学洗脱、热解、沉淀、液相碳吸附)和原位修复(土壤冲洗、稳定化、反应墙)^[3]。其中, 化学洗脱技术因简单、彻底、快速、成本适中等优点脱颖而出。在该方法中, 洗脱剂是影响重金属去除效率的关键工艺参数和限制因子, 是一项重要的考察内容^[4-8]。近年来有研究者相继开展了冶炼厂周边土壤、冶炼厂废料堆土壤和钢铁厂周边土壤的化学洗脱研究, 所选洗脱剂普遍对 Cd 的去除效果较好, 对其他重金属的去除效果还不甚理想^[4-5,9]; 此外, 钢铁厂场区内典型土壤在有机质含量、pH 值、机械组成、重金属类型及含量等方面与以上所述土壤有所不同^[3], 场区内土壤化学洗脱技术的有效性仍待研究; 再者, 将工业场地土壤重金属含量降低至符合场地再利用的控制标准兼具经济性和可操作性^[10], 但对于这一标准迄今为止尚未涉及; 纵观其他工业场地的化学洗脱研究, EDTA 和 HCl 因其有效性成为最常用的两种化学洗脱剂, HNO₃ 也在部分试验中取得了较好的洗

脱效果^[6]。

基于以上考虑, 本研究以钢铁厂场区内典型的重金属复合污染土壤为研究对象, 采用 EDTA、HCl 和 HNO₃ 对土壤重金属进行模拟洗脱实验, 考察 3 种洗脱剂对钢铁厂场区内土壤重金属的去除效果, 旨在获得较为理想的剂型及浓度, 并进一步对重金属去除效果与洗脱液 pH 值变化的关系进行初步探讨, 以为该类场地土壤的有效修复提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及基本指标测定

在北京某废弃钢铁厂场区内选取典型污染区域并采集 0~30 cm 土壤。土壤在室内风干后分成三份: 一份过 2 mm 筛用于振荡洗脱试验; 一份过 1 mm 筛用于测定土壤机械组成(H₂O₂-HCl-(NaPO₃)₆ 微沸消煮-Mastersizer 2000 激光粒度分析仪超声分散测定)^[11]、CEC(乙酸铵交换法)^[12]、pH 值(0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 浸提, PHS-3B 型雷磁精密 pH 计测定)^[12]和有机质质量分数(SX2-10-12 马弗炉加热, 差量法测定); 另一份过 0.15 mm 筛用于分析土壤重金属质量分数, 其中, As 采用 HNO₃-H₂O₂ 消解^[13], 氢化物发生-原子荧光光谱法(北京海光仪器公司, AFS-9800)测定, 其他重金属采用 HNO₃-HF-HClO₄ 消解^[7], ICP-OES(HK-2000 型)和 ICP-MS(Agilent 7500 型)测定。重金属化学分析中插入国家标准参比

基金项目: 国家高技术研究发展计划重点项目 (2007AA061001)

作者简介: 李艳梅 (1983 年生), 女, 博士, 主要从事土壤污染评价与修复。E-mail: liym.08b@igsrr.ac.cn

*通讯作者: 陈同斌 (1963 年生), 男, 研究员, 博士, 博士生导师。E-mail: chentb@igsrr.ac.cn

收稿日期: 2010-10-19

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physico-chemical characteristics in tested soil

CEC/($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH 值	w(有机质)/%	w(重金属)/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				w(土壤机械组成)/%		
			Pb	Zn	Cd	As	砂粒	粉砂粒	粘粒
14.50	8.60	8.6	331.6	3 728	1.360	30.12	78.94	20.99	0.07

物质 (GSS-4) 进行全过程质量控制, 质控样测定均值及平行样偏差均在允许范围内。供试土壤基本理化性质及主要超标重金属信息见表 1。

1.2 振荡洗脱试验

分别称取 2.00 g 土样于 50 mL 系列离心管中, 然后加入 20 mL 浓度分别为 0.01、0.05、0.1、0.5、1 和 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 HNO_3 及浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.15 和 0.2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 于对应编号的离心管中 (以上 3 种洗脱剂浓度梯度由低到高依次采用数字 1、2、3、4、5、6 表示, 见图 1~图 5)。试验同时设置 3 个重复并补加 3 个空白进行全过程质量控制。离心管盖好盖后统一放置于恒温水浴振荡器中 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 8 h、于高速冷冻离心机中离心 15 min (5 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)、再过滤(0.45 mm 醋酸纤维滤膜)。去掉离心上清液的土壤加入同种洗脱剂再重复一次“振荡-离心-过滤”步骤。两次过滤液统一承接于 50 mL 方塑瓶中供分析测定。洗脱液 pH 值及 Pb、Zn、Cd 和 As 质量分数测定同“1.1”。平行样偏差在允许范围内。

1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 2007 对试验数据进行分析 and 绘图。重金属脱除率以洗脱液重金属总量与土壤重金属总量的比值表示。重金属目标脱除率以污染土壤原重金属总量与展览地 A 级标准《展览会用地土壤环境质量评价暂行标准》规定的重金属总量之间的差值除以污染土壤原重金属总量获得。重金属脱除率与洗脱液 pH 值之间的相关系数用 SPSS 11.5 中的 Pearson 相关系数计算, 并采用单尾 (one-tailed) 检验。

2 结果与讨论

2.1 洗脱剂对 Pb 的脱除

洗脱剂对 Pb 的脱除效果如图 1。HCl、 HNO_3 和 EDTA 对 Pb 的脱除率随浓度增加而提高。HCl、 HNO_3 和 EDTA 浓度分别达 0.5、0.5 和 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其对 Pb 的脱除率分别达 64%、62%和 68%, 洗脱后土壤 Pb 质量分数分别为 119、127、106 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均低于展览地 A 级标准规定的 Pb 控制标准 (140 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。HCl、 HNO_3 和 EDTA 浓度升至 2、2、0.2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Pb 脱除率分别达 88%、86%和 91%, 洗脱后土壤 Pb 质量分数进一步降至 39、45、30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。总体而言, 3 种洗脱剂对 Pb 的脱

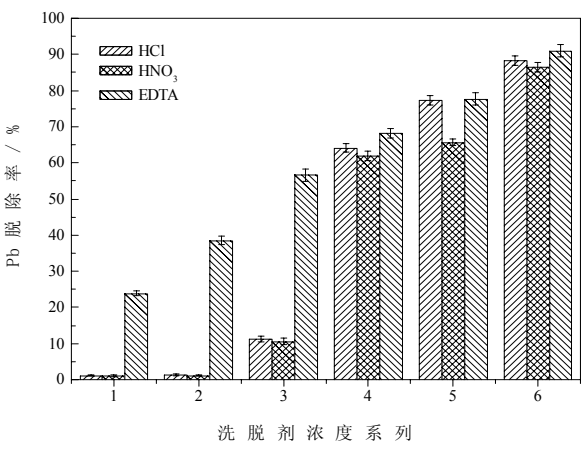


图 1 洗脱剂对 Pb 的脱除作用
Fig.1 The effect of Eluting agent on Pb removal from the contaminated soil

除效果表现为 $\text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{EDTA}$ 。

Zhang^[14]认为: 污染土壤的重金属初始质量分数越高, 其洗脱去除率越高。本实验中 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 在土壤初始 Pb 质量分数相对较低 (331.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的情况下取得了高效的 Pb 脱除效果, 甚至优于 Moutsatsou^[15]采用同浓度同种洗脱剂处理 Pb 质量分数极高 (64 195 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 矿冶土壤的效果。究其原因: 一方面, 污染土壤采自钢铁厂场区, Pb 在该类人为污染土壤的表层明显富集, 有效结合形态 Pb 质量分数较高^[16], 从而利于 Pb 从土壤中有有效脱除; 另一方面, 污染土壤砂粒质量分数高达 78%、粘粒质量分数仅为 0.07%, 粗颗粒质量分数较多, 比表面积较小, 对污染物的结合能力较弱, 污染物去除更为容易^[6]; 此外, 从淋洗工艺来讲, 增加一次洗脱步骤有利于破坏土壤粘土矿物结构, 限制溶液中重金属在土壤颗粒表面的再吸附^[15, 17]。低浓度 EDTA (0.2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 Pb 的脱除率大于高浓度 HCl 和 HNO_3 (2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的主要原因则可能在于 EDTA 能够与 Pb 形成较为稳定的化合物 ($\text{pK}_f=18.3$)。

2.2 洗脱剂对 Zn 的脱除

洗脱剂对 Zn 的脱除效果见图 2, 可以看出: HCl、 HNO_3 和 EDTA 对 Zn 均有脱除作用, 且浓度越高, Zn 的脱除效果越好。浓度为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, HCl 和 HNO_3 对 Zn 的脱除率仅为 0.9%和 1.1%,

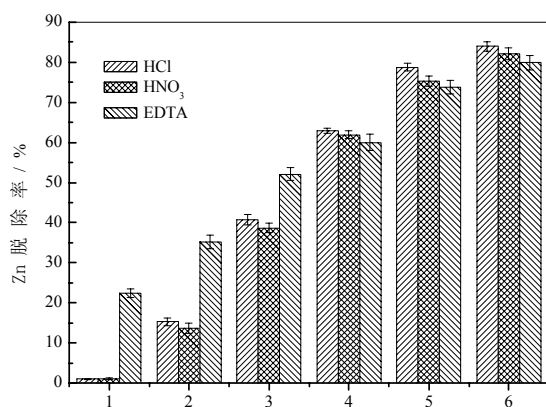


图2 洗脱剂对 Zn 的脱除作用

Fig.2 The effect of Eluting agent on Zn removal from the contaminated soil

EDTA 对 Zn 的脱除率为 22%。HCl、HNO₃ 和 EDTA 浓度为 1、1、0.1 mol·L⁻¹ 时, Zn 脱除率分别增至 79%、75%和 74%, 其中, HCl 和 EDTA 对 Zn 的脱除率高于同一条件下的矿区土壤, 这与 Pb 的规律相同。普遍认为, 环境中 Pb 和 Zn 来源十分相似^[1], 因此, 其在土壤中的地球化学行为相一致^[1]。根据展览地 A 级标准给出的 Zn 参考值(200 mg·kg⁻¹)计算, 污染土壤 Zn 脱除率至少需达到 95%方可进行土地安全再利用。本实验选用的 HCl、HNO₃ 和 EDTA 浓度增至 2、2、0.2 mol·L⁻¹ 时, Zn 脱除率分别达到 84%、82%和 80%, 接近但尚未达到标准。就洗脱剂之间的比较来看: 低浓度(梯度 1~3)时的 Zn 脱除效果表现为 HNO₃<HCl<EDTA; 高浓度(梯度 4~6)时的 Zn 脱除效果表现为 EDTA<HNO₃<HCl, 可见, 相对于 HCl 和 HNO₃, EDTA 在低浓度时的 Zn 脱除效果更好。

2.3 洗脱剂对 Cd 的脱除

Cd 脱除效果如图 3 所示。HCl、HNO₃ 和 EDTA

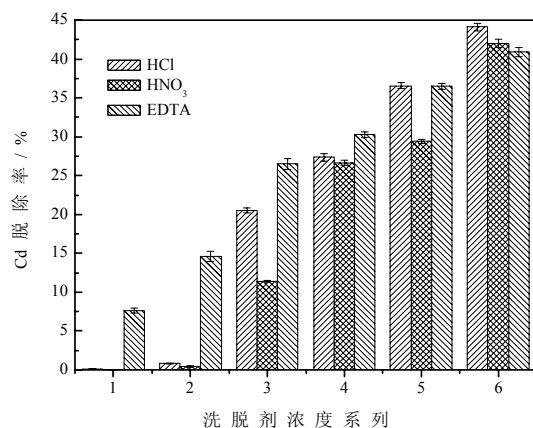


图3 洗脱剂对 Cd 的脱除作用

Fig.3 The effect of Eluting agent on Cd removal from the contaminated soil

对 Cd 的脱除效率随其浓度增加而增加; 浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 时, HCl 和 HNO₃ 对 Cd 的脱除率分别仅为 0.12%和 0.03%, EDTA 对 Cd 的脱除率为 8%; HCl、HNO₃ 和 EDTA 浓度为 0.5、0.5、0.1 mol·L⁻¹ 时, Cd 脱除率分别增至 27%、26%和 30%, 均达到或超出展览地 A 级标准(1 mg·kg⁻¹)要求的 Cd 的理论脱除率(26%)。污染土壤 Cd 的质量分数虽超出控制标准, 但超标倍数(0.36 倍)明显低于 Pb 和 Zn(1.37 倍和 17.64 倍), 因此, 通过洗脱处理较易使其达标。3 种洗脱剂在高浓度(梯度 6)时的 Cd 脱除效果表现为 EDTA<HNO₃<HCl; 在相对低浓度(梯度 2~4)时的 Cd 脱除效果均表现为 HNO₃<HCl<EDTA。可见, 与 EDTA 脱除 Cd 的效果相比, HCl 和 HNO₃ 只有在浓度极高(本试验设置的浓度最大值 2 mol·L⁻¹)时才具有比较优势。

2.4 洗脱剂对 As 的脱除

洗脱剂对 As 的脱除效果见图 4。由图可知: HCl、HNO₃ 和 EDTA 对 As 的脱除率均随其浓度增加而提高; 低浓度(梯度 1~4)时的 As 脱除效果表现为 HNO₃<HCl<EDTA, 高浓度(梯度 5~6)时的 As 脱除效果表现为 HNO₃<EDTA<HCl。可见, 高浓度 HCl 的去 As 效果较好。HCl、HNO₃ 和 EDTA 浓度分别为 2、2、0.2 mol·L⁻¹ 时, As 脱除率分别达 17%、7%和 10%, 与根据展览地 A 级标准换算的 As 理论脱除率(33%)尚有差距, 并且从 As 去除曲线来预判, 继续增加洗脱剂浓度不太可能使 As 去除率大幅提高。比较 4 种超标重金属的脱除效果发现: As 的去除效果远不如 Pb、Zn 和 Cd, 其可能原因如下: (1) 土壤中的 As 一般以 AsO₄³⁻、AsO₃³⁻、Ca₃(AsO₄)₂、Mg₃(AsO₄)₂、AlAsO₄ 和 FeAsO₄ 形态存在, 而 Pb 以 Pb²⁺、Pb⁴⁺、Pb(OH)₂、PbCO₃ 和 PbSO₄ 形态存在, Zn 以 Zn²⁺、Zn(OH)⁺ 和 Zn(NO₃)⁺ 形态存在, Cd

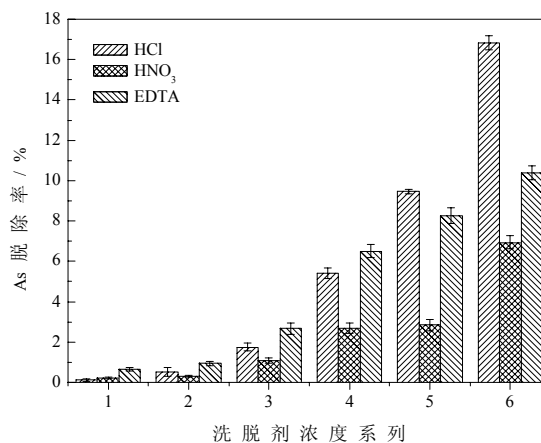


图4 洗脱剂对 As 的脱除作用

Fig.4 The effect of Eluting agent on As removal from the contaminated soil

以 Cd^{2+} 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 CdCO_3 和 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态存在^[18]。Pb、Cd 和 Zn 的化合物在 HCl 和 HNO_3 等酸性介质中通过溶解形成的重金属阳离子易被解吸和释放；并且 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属阳离子均能与 EDTA 形成较为稳定的螯合物(pK_f 分别为 18.3、16.4、16.4)。因此,选用的 3 种洗脱剂对 Pb、Zn 和 Cd 的脱除效果相对较好。在土壤溶液中,As 多以 AsO_4^{3-} 为主要存在形态^[19],酸性介质在促进含 As 土壤颗粒和矿物质溶解的同时,也会促进 As 在土壤矿质表面的再吸附^[20]; HNO_3 的强氧化作用也会抑制 As 的有效脱除^[14]; 并且 EDTA 在酸度较大时相当于一个六元酸^[21],其中的 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 和 HY^{3-} 等三种形式存在的 EDTA 均不能与 AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} 等砷根离子形成稳定的螯合物^[22],因此限制了 As 的有效脱除。

2.5 洗脱液 pH 值及重金属去除效率

洗脱液 pH 值随洗脱剂浓度梯度增加而变化的趋势图(图 5)显示: HCl 和 HNO_3 浓度增至 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其洗脱液 pH 值明显降低至 1.23 和 1.11; EDTA 浓度增至 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,洗脱液 pH 值明显降低至 5.63。进一步将洗脱液 pH 值与重金属去除率做相关分析(表 2)发现: Pb、Zn、Cd 的脱除率与 HCl、 HNO_3 、EDTA 洗脱液 pH 值呈极显著负相关($p<0.01$),As 的脱除率与 HCl、 HNO_3 、EDTA 洗脱液 pH 值呈显著负相关($p<0.05$)。可见,酸性 pH 值能够显著影响到重金属的脱除效果。pH 值 >2 时,重金属脱除的主要机制是酸解吸作用;pH 值 <2 时,酸溶解作用成为主要机制,土壤铁锰铝钙化合物开始溶解并释放出其中的重金属^[23]。酸对 Pb、Zn 和 Cd 的主要脱除机制在于土壤固体颗粒的溶解和 H^+ 的解吸作用;As 的化学性质与 Pb、Zn 和 Cd 有所不同, H^+ 的存在一方面能够强化固体颗粒的溶解,另一方面又会增强 AsO_4^{3-} 和 AsO_3^{3-} 在土壤铁钙氧化物及氢氧化物表面的化学吸附^[20],并且 Cl^- 和

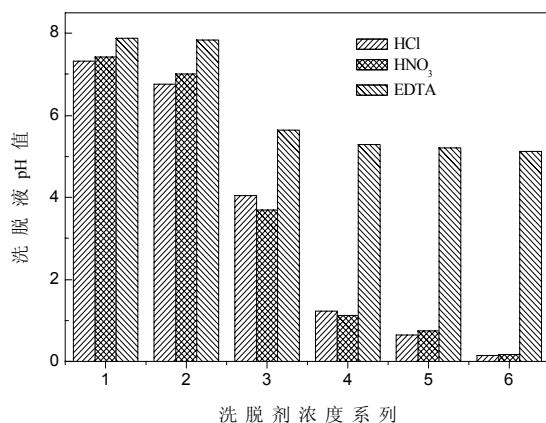


图 5 洗脱液 pH 值

Fig.5 pH value of the Eluting solutions

表 2 重金属去除率与洗脱液 pH 值的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between the solution pH value and removal efficiency of heavy metals

洗脱液	重金属			
	Pb	Zn	Cd	As
HCl	-0.921**	-0.994**	-0.978**	-0.854*
HNO_3	-0.910**	-0.995**	-0.964**	-0.818*
EDTA	-0.940**	-0.956**	-0.944**	-0.802*

**和*分别表示在 0.01 和 0.05 水平上显著相关

NO_3^- 等一价阴离子对 As 的解吸作用亦很有限,因此,洗脱液 pH 值对 As 的影响不及 Pb、Zn 和 Cd。相关分析还显示:除 Pb 外的重金属的去除率与 EDTA 洗脱液 pH 值之间的负相关系数均小于相应的 HCl 和 HNO_3 ,说明 EDTA 洗脱液 pH 值变化更易对 Pb 的去除产生影响。

3 结论

对于钢铁工业重金属污染土壤,HCl、 HNO_3 和 EDTA 具有较好的洗脱效果,浓度越高,其洗脱液 pH 值越低,Pb、Zn、Cd、As 脱除率越高。洗脱处理可将污染土壤 Pb、Cd 质量分数降低至场地安全再利用控制标准以内,Zn 质量分数尚未但接近控制标准,As 质量分数亦有一定程度的降低。与 EDTA 相比,HCl 在低浓度时的重金属脱除效果较差,但 HCl 浓度增加对重金属脱除率的提高效果更为明显。对洗脱液 pH 值与重金属去除率做拟合曲线发现:洗脱液 pH 值与重金属脱除率均呈显著负相关且与 As 的负相关系数最小;与 HCl 和 HNO_3 相比,EDTA 洗脱液 pH 值与 Pb 脱除率之间的负相关系数较大,与 Zn、Cd、As 脱除率之间的负相关系数较小。

参考文献:

- [1] 段雪梅,沈明洁,胡守云,等.首钢工业区分区剖面重金属含量及其结合态的磁指示作用的研究[J].地球物理学进展,2008,23(1): 225-232.
DUAN Xuemei, SHEN Mingjie, HU Shouyun, et al. Magnetic properties as a proxy for contents and forms of heavy metal: case study on a core from Shougang industrial areas [J]. Progress in geophysics, 2008, 23(1): 225-232.
- [2] 万里霜.棕地再开发的风险、收益及财务措施研究[J].中国流通经济,2009,3: 68-70.
WAN Lishuang. Risk Profit and Financial Measures for Brownfield Reclamation[J]. Chinese Business and Market, 2009, 3: 68-70.
- [3] USEPA. Technical Approaches to Characterizing and Cleaning up Iron and Steel Mill Sites under the Brownfields Initiative, EPA/625/R-98/007, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 1998.
- [4] 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 Peijun, 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.

- [5] 可欣, 张昀, 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 Xin, ZHANG Yun, LI Peijun, et al. Leaching remediation of a heavy metal contaminated soil using tartaric acid[J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2009, 26(3): 240-245.
- [6] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 1-31.
- [7] 刘磊, 胡少平, 陈英旭, 等. 淋洗法修复化工厂遗留地重金属污染土壤的可行性[J]. 应用生态学报, 2010, 21(6): 1537-1541.
LIU Lei, HU Shaoping, CHEN Yingxu, et al. Feasibility of washing as a remediation technology for the heavy metals-polluted soils left by chemical plant[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(6): 1537-1541.
- [8] FRTR, Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0: Soil Washing, <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-19.html>[R], February, 2011.
- [9] ETTLER V, MIHALJEVIC M, SEBEK O, et al. Antimony and arsenic leaching from secondary lead smelter air-pollution-control residues[J]. WASTE MANAGEMENT & RESEARCH, 2010, 28(7): 587-595.
- [10] HARBER A J, FORTH R A. The contamination of former iron and steel works sites[J]. Environmental Geology, 2001, 40(3): 324-330.
- [11] 王君波, 朱立平. 不同前处理对湖泊沉积物粒度测量结果的影响[J]. 湖泊科学, 2005, 17(1): 17-23.
WANG Junbo, ZHU Liping. Influence of Different Pre-treatments on Grain-size Measurement of Lake Sediments[J]. JOURNAL OF LAKE SCIENCE, 2005, 17(1): 17-23.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000.
LU Rukun, Assay on agro-chemical properties of soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [13] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 24(1): 117-122.
CHEN Tongbin, ZHENG Yuanming, CHEN Huang, et al. Background concentrations of soil heavy metals in Beijing[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2004, 24(1): 117-122.
- [14] ZHANG W H, LO I M C. EDTA-enhanced washing for remediation of Pb- and/or Zn-contaminated soils[J]. Journal of Environmental Engineering-Asce, 2006, 132(10): 1282-1288.
- [15] MOUTSATSOU A, GREGOU M, MATSAS D, et al. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities[J]. Chemosphere, 2006, 63(10): 1632-1640.
- [16] 倪刘建, 张甘霖, 杨金玲, 等. 钢铁工业区降尘对周边土壤的影响[J]. 土壤学报, 2007, 44(4): 637-642.
NI Liu Jian, ZHANG Ganlin, YANG Jinling, et al. Effects of atmospheric dust on soils in industrial zones[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(4): 637-642.
- [17] ZOU Z L, QIU R L, ZHANG W H, et al. The study of operating variables in soil washing with EDTA[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 229-236.
- [18] 土壤环境化学: 土壤中重金属的迁移转化[EB/OL]. [2011-01-08]. http://www.kongfen.cn/Article/cn_bookview.asp?id=779.
- [19] INDRIOLO E, NA G N, ELLIS D, et al. A Vacuolar Arsenite Transporter Necessary for Arsenic Tolerance in the Arsenic Hyperaccumulating Fern *Pteris vittata* Is Missing in Flowering Plants[J]. The Plant Cell, 2010, 22: 2045-2057.
- [20] YANG J S, LEE J Y, BAEK K, et al. Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171: 443-451.
- [21] 乙二胺四乙酸二钠[EB/OL]. [2011-5-5]. <http://baike.baidu.com/view/1065997.htm>.
- [22] TOKUNAGA S, TOSHIKATSU H. Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil[J]. Chemosphere, 2002, 46(1): 31-38.
- [23] TAMPOURIS S, PAPASIOPI N, PASPALIARIS I. Removal of contaminant metals from fine-grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 84(2/3): 297-319.

The selection of eluting agents in remediation of the heavy metal polluted soil left by a steel plant

LI Yanmei^{1,2}, LEI Mei¹, CHEN Tongbin^{1*}, YANG Jun¹, ZHOU Xiaoyong¹, MA Jie¹

1. Center for Environmental Remediation, Institute of Geographical Sciences and Natural Resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Soil heavy metal contamination limited reutilization of brownfield site, and a series concentration of HCl, HNO₃, and EDTA were prepared in our laboratory batch test to examine the removal effect of Pb, Zn, Cd, and As, all of which have exceeded seriously the brownfield site reuse standards in china. The results indicated that: Higher concentration of Eluting agents produced greater metal removal efficiency; soil Pb and Cd concentration could reach the site reuse standard (140, 1 mg·kg⁻¹) (HJ 350-2007) when the concentration of HCl, HNO₃, and EDTA increased to 0.5 mol·L⁻¹, 0.5 mol·L⁻¹, and 0.1 mol·L⁻¹ respectively; Pb, Cd, Zn, and As concentration continue to decrease when the corresponding concentration increased further to 2 mol·L⁻¹, 2mol·L⁻¹, and 0.2 mol·L⁻¹ respectively and Zn concentration could approach the standard while As failed (200 mg·kg⁻¹, 20 mg·kg⁻¹); HCl has poor effect on metal removal efficiency in low concentration when compared with EDTA, but its removal ability could greatly improved as the concentration increase; Eluting solution pH value (7.88-0.15) was significantly negatively correlated to heavy metal removal efficiency, and the negative correlation coefficient for As was the smallest among the four heavy metals, which explained less effect of solution pH value on As removal; the negative correlation coefficient between EDTA solution pH value and Pb removal efficiency was comparatively greater among three types of Eluting solutions when compared with HCl and HNO₃, which explained greater effect of EDTA solution pH value on Pb removal.

Key words: elution; heavy metals; brownfield; soil remediation