

螯合剂在重金属污染土壤修复中应用研究进展

丁竹红^{1,3}, 胡忻², 尹大强^{1,4}

1. 污染控制与资源化国家重点实验室//南京大学环境学院, 江苏 南京 210093; 2. 南京大学现代分析中心, 江苏 南京 210093;
3. 南京工业大学环境学院, 江苏 南京 210009; 4. 同济大学环境学院, 上海 200092

摘要: 螯合剂在重金属污染土壤修复中具有重要的作用。文章结合国内外的研究成果和最新研究进展, 从螯合剂对重金属的活化效率及其影响因素、螯合剂在土壤中风险评价、生物可降解性螯合剂S,S-EDDS在化学淋洗修复和植物修复中的应用等几个方面论述了国内外螯合剂的研究现状, 总结了在螯合剂应用研究中存在的问题, 同时指出必须对螯合剂对重金属在土壤中的存在形态的影响以及螯合剂对矿物元素的作用, 螯合剂与污染土壤组分作用的微观机理等进行深入的研究。

关键词: 土壤; 重金属污染; 修复; 螯合剂

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0777-06

土壤环境质量直接关系到农产品的安全, 进而威胁动物和人类健康。因此, 重金属污染土壤修复的研究已成为当前国内外的热点科学问题和前沿领域。目前, 重金属土壤污染的修复主要采用物理化学法和植物修复法。无论是物理化学修复还是植物或微生物修复, 可以从机理上概括为2类: ①改变重金属在土壤中的存在形态, 使其由活化态转变为稳定态从而降低其在环境中的迁移性和生物可利用性; ②二是从土壤中去重金属, 以使其存留浓度接近或达到背景值^[1]。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。因此, 在重金属污染土壤的物理化学法和植物修复法中, 螯合剂的应用受到广泛的关注。

1 螯合剂种类

在土壤重金属污染修复应用及研究中采用的螯合剂主要有2大类型。第一类是氨基多羧酸类(aminopolycarboxylic acids, APCAs), 如人工合成的螯合剂EDTA(乙二胺四乙酸)、DTPA(二乙三胺五三乙酸)、HEDTA(羟乙基替乙二胺三乙酸)、EGTA(乙二醇双四乙酸)、EDDHA(乙二胺二乙酸)、CDTA(环己烷二胺四乙酸), 以及天然螯合剂S,S-EDDS(S,S-乙二胺二琥珀酸)和NTA(二乙基三乙酸)等^[2]。APCAs因具有较强的活化能力而被广泛应用, 尤其是EDTA。EDTA对Pb等金属的螯合能力很强。Salido等^[3](2003)向含Pb338 mg·kg⁻¹的土壤施加10 mmol·kg⁻¹的EDTA导致印度芥菜(*B. juncea*)积累约32 mg的Pb。Wu等^[4](2003)实验

表明, EDTA可以增加印度芥菜(*Brassica juncea*)地上部Cu和Pb的含量, 分别是对照的2倍和3倍。

还有一类是一些天然的低分子有机酸(Natural low molecular weight organic acids, NLMWOAs), 如柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸、丙二酸等, 能促进金属离子的解吸附作用, 通过与金属离子形成可溶性的络合物来增加金属离子的活性和移动性。Huang等^[5](1997)利用柠檬酸处理U污染的土壤后, 印度芥菜和中国白菜中地上部U的浓度从不足5 mg·kg⁻¹增加到了5000 mg·kg⁻¹以上(土壤中总U为750 mg·kg⁻¹)。电动修复Cu污染土壤时, 一般利用柠檬酸及其盐组成的清洗剂, 柠檬酸不仅对目标污染物有很高的溶解度和缓冲容量, 保证电修复过程中pH值的稳定, 避免目标组分发生沉淀, 而且由于具有较好的环境安全性, 可避免二次污染。

2 影响螯合剂对重金属的活化效率的主要因素

2.1 螯合剂种类的效应

不同的螯合剂对各金属元素的活化能力差异很大, 一般认为APCAs因具有较强的活化能力, 尤其是EDTA; 小分子有机酸的作用则弱得多。研究表明, 在相同浓度下, EDTA、DTPA、NTA、柠檬酸对Cd的提取效率大小依次为EDTA>DTPA>NTA>柠檬酸^[6]。HEDTA、EDTA、DTPA、EGTA、EDDHA诱导Pb在豌豆(*P. sativum* L. cv. Sparkle)和玉米(*Z. mays* L. cv. Fiesta)中的积累的能力的大小顺序为EDTA > HEDTA > DTPA > EGTA > EDDHA^[5]。HEDTA、EDTA、DTPA诱导大白菜(*B. capa*)茎叶中Pb的能力的大小为EDTA > HEDTA > DTPA^[7-8]。Blaylock等^[9](1997)研究了

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项目(PCRRF06001); 国家自然科学基金项目(20607010)

作者简介: 丁竹红(1977年生), 女, 讲师, 博士研究生, 主要从事元素形态分析及生态毒理研究。E-mail: songshu7111@sina.com

收稿日期: 2009-01-02

EDTA、DTPA、EGTA、CDTA、柠檬酸等对印度芥菜(*Brassia juncea*)吸收Pb和Cd的影响发现,施加这些螯合剂后,地上部分Pb和Cd的浓度显著提高,其中以EDTA和DTPA对Pb的吸收影响效果最大。在Bricker等^[10](2001)的实验中,用Na₂EDTA(0.2%w/w)和柠檬酸钠(0.2%w/w)处理Pb含量为65 200 mg·kg⁻¹的土壤,Na₂EDTA能使玉米地上部组织中Pb含量达到674 mg·kg⁻¹,而柠檬酸钠只有392 mg·kg⁻¹。在Pastor等^[11](2007)的原位修复实验中,EDTA对湿地植物积累Cu、Zn、Cd的诱导要高于DTPA。

2.2 螯合剂浓度效应

螯合剂浓度以及用量对活化效果影响很大。小分子有机酸在低浓度时对重金属的活化作用较差^[12-13],但也并不是浓度越高活化效率越高。方晓航等^[14](2005)的提取研究表明随着浓度的增大柠檬酸与丙二酸的结合率呈先上升后下降的趋势,两者在10~30 mmol·L⁻¹时对金属的活化增幅最大。Hauser等^[15](2005)的研究也表明,金属与螯合剂的比例对S,S-EDDS对金属的提取效率有很大影响。而在螯合剂诱导植物修复中螯合剂浓度以及金属与螯合剂的比例对活化效率也有很大影响,但在何种用量或比例条件下活化效果最好各文献报道并不一致,主要受制于具体应用条件。Grčman等^[16](2003)在比较EDTA和EDDS对大白菜(*Brassica rapa*L.)吸收Pb、Zn、Cd的影响时发现,处理效果最好的是10 mmol·kg⁻¹的EDTA和10 mmol·kg⁻¹的EDDS,Pb在叶中的浓度与对照相比分别增加了94和102倍。属同分异构体的EDTA和EDDS,当配位体过量时,EDTA的络合能力要大于S,S-EDDS,而当过量的配位体减少时,S,S-EDDS对Cu的络合能力要大于EDTA^[17]。

2.3 金属种类的影响

螯合剂的活化效应在金属种类之间也有差异。研究表明,EDTA对Pb螯合具有较好的诱导作用,而EGTA对镉的活化能力最强,但两者对U的活化能力较弱;而柠檬酸对U有很强的活化能力,向U污染土壤中加入20 mmol·kg⁻¹的柠檬酸,土壤溶液中U的浓度由1.2 mg·L⁻¹增加到240 mg·L⁻¹,提高了200倍^[5,9]。HEDTA可以促进Ni和Cd向向日葵(*H. annuus*)茎叶的迁移,但对Cr向向日葵茎叶的迁移没有任何促进作用^[18]。加入5 mmol·kg⁻¹ EDTA和S,S-EDDS则显著增加土壤的水提取态Cu、Zn、Pb和Cd含量,其中EDTA对Pb溶解作用最为显著而S,S-EDDS对Cu的溶解作用最为显著^[19]。

2.4 螯合剂溶液pH的效应

螯合剂对重金属的淋洗明显受到淋洗液pH的制约。一方面,螯合剂的形态分布依赖于pH值,而

不同形态的螯合剂对金属的结合能力不同;另一方面,对于土壤而言,土壤溶液的pH是影响土壤吸持重金属离子以及金属移动能力的决定因素之一^[20]。EDTA对Cu、Zn等金属的提取动力学具有明显的pH依赖性,pH越低提取越快^[21]。

2.5 土壤基本性质的效应

土壤基本性质对螯合剂对重金属的活化效率有较大影响。研究表明,有机酸与矿物的界面作用不同程度地影响着金属和有机污染物的迁移转化和生物可给性^[22]。在粘粒含量为47.9%的土壤中,EDTA对金属Ni和Co的提取效率远高于柠檬酸以及丙二酸,但粘粒含量为29.2%的土壤中,EDTA与柠檬酸对Ni和Co的提取效率之间差别不显著(螯合剂用量为30 mmol·L⁻¹和50 mmol·L⁻¹)^[14]。

2.6 植物种类的效应

在重金属污染土壤的螯合剂诱导植物修复中螯合剂对金属的活化效应在植物种类之间也有很大差异。Ebbs等^[23](1998)研究表明,向Zn污染的土壤中加入EDTA虽然能大幅度的提高土壤溶液中Zn的浓度,显著增加印度芥菜(*Brassia juncea*)吸收Zn的能力,但对燕麦(*Avena sativa*)和大麦(*Hordeumvugare*)没有影响。魏岚等^[19](2006)用土培试验的方法,研究了螯合剂EDDS和EDTA对苏丹草、玉米、大豆、苜蓿、青菜吸收土壤重金属的影响,发现在不同植物中,S,S-EDDS处理的苜蓿地上部Cu积累量最高,每盆达到909 μg,其次是青菜为每盆680 μg。植物地上部Pb积累量以EDTA处理的大豆最高,每盆2 250 μg,其次是苏丹草,每盆2 020 μg,而苜蓿最低,仅仅每盆651 μg。

3 螯合剂在土壤中风险评价研究

3.1 螯合剂的残留及其迁移

在APCAs中,EDTA在环境中的降解性比较差。在水体各形态EDTA中,Fe(III)-EDTA和Cu(II)-EDTA可被光降解^[24],其他形态的EDTA均具有光稳定性而不能发生光降解。EDTA生物降解性也很差^[25],而由于土壤中其光解过程受到很大限制,因此,在土壤中EDTA很难降解,甚至在经过土壤清洗后,EDTA还会长时间地吸附于土壤颗粒^[26]。Satroudinov等^[27](2000)的结果也表明稳定常数比较大的EDTA-金属螯合物(如Cu、Fe、Pb,以及Zn的螯合物)降解很慢。EDTA的一些形态水溶性很高因此还会迁移至水体导致地表水和地下水EDTA含量的升高。Jaworska等^[28](1999)报道,由于其极低的降解性以及大量的使用,欧洲以及美国河流和湖泊中EDTA的含量高达10~100 nM。

3.2 对金属元素的淋溶风险

螯合剂在土壤环境中的持留会可能引起土壤

和沉积物中重金属元素的溶出,增加重金属在土壤和沉积物中的移动性,使重金属向下迁移或随水流失可能会导致重金属对地表和地下水的污染,特别是在降水或灌溉条件下。研究表明,EDTA在施用后的很长一段时间,甚至是植物收获1年后,仍然在起作用,很可能引起重金属离子下渗,污染地下水^[26, 29]。Wu等^[30](1999)指出,由于Pb-EDTA的高度水溶性,易迁移至地下水,因此在螯合剂诱导Pb污染土壤的植物修复中EDTA并不适合。

3.3 对矿物元素的溶出作用

由于螯合剂对金属元素的非专一性,因此,在活化重金属的同时也活化了土壤中的其它矿物元素,如Ca、Mg、Fe、Mn等,使这些元素的淋失量增加,有可能导致植物营养缺乏。Wu等^[31](2004)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%则与其它离子结合。但是目前大部分研究主要关注Ca和Fe与目标金属离子的竞争作用以及由此带来的目标金属的溶出的下降,对于其他元素的溶出则关注较少。

3.4 生物毒性

螯合剂的生物毒性限制了螯合剂在土壤修复中的应用。使用螯合剂可能会影响作物的生长,包括叶面的部分坏死、叶子的萎蔫和断裂、茎部的干裂、蒸腾作用和生物量的降低。研究表明,EDTA、EGTA、DTPA和CDTA的应用会导致印度芥菜(*B. juncea*)生物量的降低^[9]。Luo等^[32](2005)报道5 mmol·kg⁻¹的EDTA的应用导致玉米(*Z. mays*)生物量降低至对照组的60%,而蚕豆(*P. vulgaris*)生物量降低至对照组的76%,并且部分蚕豆叶片萎黄、坏死。Grčman等^[16](2003)也发现EDTA的应用会导致大白菜(*B. rapa*)生物量的降低。EDTA还会导致植物脱水,有研究发现表明指出在水培条件下印度芥菜积累的EDTA的量越大,植物体内的水分含量越小^[33]。但是各种螯合剂的植物毒性的报道结果中有很多不一致之处,而且由于实验方式和条件的差异,各种结果很难比较。

4 生物可降解性螯合剂S,S-EDDS在化学淋洗修复和植物修复中的应用

近年来,由于螯合剂残留及其可能导致二次污染的关注使得螯合剂应用研究转向探索既具有较好的重金属提取效率,又具有良好的生物可降解性的螯合剂。因而S,S-乙二胺二琥珀酸(S,S-EDDS)逐渐成为研究热点^[34-37]。S,S-EDDS是EDDS的一种异构体,可由天门冬氨酸或乙二胺和顺丁烯二酸酐制得,或是由自然界的微生物产生^[38]。S,S-EDDS在土壤中矿化速度很快,28 d后即可降解完全,其半衰期为2.5 d^[28]。S,S-EDDS对鱼和大型蚤的毒性很

低,半数致死浓度大于1000 mg/L,且对土壤真菌毒性和对土壤中微生物群落影响均较小。同时S,S-EDDS对重金属具有比较强的螯合能力,其与Cu、Zn、Pb的络合常数(logK)分别为18.4、13.4和12.7,而对营养元素Ca、Mg的络合常数只有4.7、5.8^[39],因此对Ca、Mg等矿物营养元素的影响可能远小于EDTA,但具体影响有待于进一步探究。

目前对于S,S-EDDS在重金属污染土壤修复中的应用中主要关注用于植物修复时提高植物对金属的富集的能力以及应用中可能的金属元素的淋溶风险。研究表明,S,S-EDDS对Cu和Zn有较好的诱导活化作用,但对于Pb和Cd的活化作用低于EDTA^[40-41]。Quartacci等^[42](2007)的结果表明,施加S,S-EDDS不仅可以提高印度芥菜对Cu、Pb、Zn的积累,而且对其生物量影响很小。S,S-EDDS的施加还可以大大增加海州香薷地上部的Cu、Pb、Zn和Cd的含量和积累量,尤其是Cu和Zn的量^[43]。Kos和Leštan(2004)的研究^[44]也表明,在污染土壤中施用EDDS活化重金属后,发现植物(*Helianthus annuus*)地上部Pb、Zn和Cd的富集分别为对照的1926倍,7.5倍和11倍。

EDDS在增强重金属络合效果的同时,对于重金属的淋滤作用也可能导致土壤中重金属活化进入地下水,但由于其易降解,如通过得当处理,仍可安全施用。Zhou等^[45]报道(2007)利用施加S,S-EDDS可提高土柱上培育的黑麦草茎叶中Cu的含量,且土柱15 cm、30 cm和50 cm处土壤溶液中Cu浓度均大大提高,而由于同时施加直流电场,因此在土层底部土壤渗滤液中Cu含量显著降低。孙小峰等^[46](2006)在两年田间小区试验研究加入易降解络合剂EDDS后污染土壤及修复植物海州香薷地上部Cu、Zn、Pb含量及地下水水质变化,结果显示,添加EDDS能在一定程度上提高海州香薷对Cu、Zn、Pb的吸收量,但是对地下水水质影响不大,符合国家III类地下水水质标准。裘希雅等^[47](2006)在添加EDDS后土壤50 cm处收集的土壤渗滤液中Cu和Zn浓度显著增加,但仍低于国家地下水三类水质标准。

EDDS还应用于电动修复中加大金属的溶出。吴丹亚等^[48](2006)通过研究可降解有机络合剂EDDS对铜矿区Cu/Zn污染土壤中Cu和Zn最适的浸提时间和浸提液的pH范围,发现24 h浸提时间和pH5-8的EDDS浸提液可对污染土壤Cu和Zn的浸提率分别达到25%和10%以上;电动处理过程中用EDDS预先饱和土壤有利于Cu和Zn的溶解。

但也有少量文献报道了S,S-EDDS在重金属污染土壤修复研究中的一些问题,比如虽然一般认为

S,S-EDDS易降解,对生物毒性较小,但在Evangelou等^[2](2007)的实验中,S,S-EDDS对虽然可以提高烟草根部Cu的吸收,但并不能提高Cd的吸收,而且对烟草茎叶对这两种金属的积累影响极小,同时S,S-EDDS还对烟草表现出较高的毒性,使其叶片萎黄、坏死,生物量显著降低。宋静等^[49](2006)向复合污染土壤中施入3 mmol·kg⁻¹和6 mmol·kg⁻¹ S,S-EDDS虽然均可诱导印度芥菜叶中超量积累Cu,但在EDDS处理后2 d内,3 mmol·kg⁻¹ EDDS与6 mmol·kg⁻¹ EDDS两个处理的芥菜出现了明显的中毒症状,表现为叶子逐渐脱水、枯萎,叶子从叶柄处脱落,最后植物死亡。但这种毒性究竟是由于S,S-EDDS所引起还是由于金属富集的增加所引起,这些文献并未说明。

5 在螯合剂应用于土壤修复研究中存在的问题及展望

关于螯合剂应用的研究开始主要关注污染物的最大去除效率,近几年逐步关注螯合剂的残留及其风险评,即筛选高效的具备环境友好特征的螯合剂提取剂。而在以下方面,还应当开展深入的研究。

(1) 螯合剂与土壤有机质、粘土矿物等土壤组分和土壤组分结合的污染物发生系列的物理化学作用,改变污染物的存在形态,增加污染物的迁移性,从而为淋洗或植物的吸收创造有利条件。然而,螯合剂对重金属在土壤中的存在形态的影响以及螯合剂对重金属的活化与重金属形态之间的关系并非十分明确,而修复后土壤中重金属形态以及矿物元素的变化^[50]应当是评价修复土壤的可持续利用的重要内容。

(2) 螯合剂提取重金属时与土壤发生系列变化,可能改变土壤无机和有机土壤胶体、粘土矿物等土壤组分的结构和理化性能。这也是评价螯合剂应用风险与修复土壤的可持续利用的重要内容。同时,可以通过研究螯合剂与污染土壤组分作用的微观机理,阐明螯合剂除去污染物的机理,而螯合剂与土壤有机质、粘土矿物等土壤组分作用,土壤组分的结构和理化性能是影响螯合剂效率的关键所在。

(3) 深入探究螯合剂诱导植物累积金属的机制尤其是从根部向茎叶的传输机制。

(4) 研究应当结合各种现代仪器手段,如XRD、SEM、TEM、FT-IR、NMR等进行。在土壤不均匀体系中,这些手段的应用有助于微观的界面作用的揭示^[51]。

参考文献:

- [1] 夏星辉,陈静生.土壤重金属污染治理方法研究进展[J].环境科学,1997,18(3):72-76.
- [2] XIA Xinghui, CHEN Jingsheng. Reviews of heavy metal contaminated soil remediation methods[J]. Environmental Science, 1997, 18(3): 72-76.
- [3] EVANGELOU M W H, EBEL M, SCHAEFFER A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil: Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents[J]. Chemosphere, 2007, 68: 989-1003.
- [4] SALIDO A L, HASTY K L, LIM J M, et al. Phytoremediation of arsenic and lead in contaminated soil using Chinese brake ferns (*Pteris vittata*) and Indian mustard (*Brassica juncea*)[J]. Int. J. Phytoremediation, 2003, 5: 89-103.
- [5] WU L H, LUO Y M, CHRISTIE P, et al. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil[J]. Chemosphere, 2003, 50: 819-822.
- [6] HUANG, J W, CHEN J, BERTI W R, et al. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(3): 800-805.
- [7] 陈晓婷,王欣,陈新.几种螯合剂对污染土壤的重金属提取效率的研究[J].江苏环境科技,2005,18(2):9-10,13.
- [8] CHEN Xiaoting, WANG Xin, CHEN Xin. Study on the extraction efficiency of heavy metals by chelates[J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2005, 18(2): 9-10, 13.
- [9] SHEN Z G, LI X D, WANG C C, et al. Lead phytoextraction from contaminated soils with high biomass plant species[J]. Environmental Quality, 2002, 31: 1893-1900.
- [10] SEKHAR K C, KAMALA C T, CHARY N S, et al. Potential of *Hemidesmus indicus* for the phytoextraction of lead from industrially contaminated soils[J]. Chemosphere, 2005, 58: 507-514.
- [11] BLAYLOCK M J, SALT D E, DUSHENKOV S, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian Mustard by soil-applied chelating agents[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(3): 860-865.
- [12] BRICKER T J, PICHEL J, BROWN, H J, et al. Phytoextraction of Pb and Cd from a superfund soil: Effects of amendments and croppings[J]. Environmental Science and Health A, 2001, 36: 1597-1610.
- [13] PASTOR J, APARICIO A M, Gutierrez-Maroto A. Effects of two chelating agents (EDTA and DTPA) on the autochthonous vegetation of a soil polluted with Cu, Zn and Cd[J]. Science of the Total Environment, 2007, 378: 114-118.
- [14] AGBERNIN J O, ABREU C A D, BRERNARDO R V. Extraction of phytoavailable trace metals from tropical soils by mixedion exchange resin modified with inorganic and organic ligands[J]. Science of the Total Environment, 1999, 227: 187-196.
- [15] 吴龙华,骆永明,黄焕忠.铜污染旱地红壤的络合诱导植物修复作用[J].应用生态学报,2001,12(3):435-438.
- [16] WU Longhua, LUO Yongming, HUANG Huanzhong. Chelate-induced phytoextraction of copper contaminated upland red soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2001, 12(3): 435-438.
- [17] 方晓航,仇荣亮,曾晓雯,等.EDTA、小分子有机酸对蛇纹岩发育土壤 Ni、Co 活性的影响[J].中山大学学报:自然科学版,2005,44(4):111-114,128.
- [18] FANG Xiaohang, QIU Rongliang, ZENG Xiaowen, et al. Effect of EDTA and LMWOA on availability of nickel and cobalt in serpentine

- soil[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyasiensis*, 2005, 44(4): 111-114, 128.
- [15] HAUSER L, TANDY S, SCHULIN R, et al. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 6819-6824.
- [16] GRČMAN H, VODNIK D, VELIKONJA-BOLTA S, et al. Ethylenediaminedisuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction[J]. *Environmental Quality*, 2003, 32: 500-506.
- [17] WHITBUM 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 Speciation and Bioavailability*, 1999, 11: 85-93.
- [18] CHEN H, CUTRIGHT T. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*[J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 21-28.
- [19] 魏岚, 陈亚华, 钱猛, 等. 可降解螯合剂 EDDS 诱导植物修复重金属污染土壤的潜力[J]. *南京农业大学学报*, 2006, 29(2): 33-38.
WEI Lan, CHEN Yahua, QIAN Meng, et al., The potential of biodegradable chelate EDDS for phytoextraction of heavy metals from contaminated soils[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2006, 29(2): 33-38.
- [20] REED B E, CARRIERE P C, MOORE R. Flushing of Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1996, 122(1): 48-50.
- [21] YU J Z, KLAPRUP D. Extraction efficiency of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1994, 75: 205-225.
- [22] FERNANDES M C, COX L, HERMOSIN M C, et al. Adsorption-desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components[J]. *Pest Management Science*, 2003, 59(5): 545-552.
- [23] EBBS S D, KOCHIAN L V. Phytoextraction of Zinc by oat (*Avena sativa*), Barley (*Hordeum vulgare*), and Indian Mustard (*Brassica juncea*)[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(6): 802-806.
- [24] NOWACK B. Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36:4009-4016.
- [25] BUCHELI-WITSCHELI M, EGLI T. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids[J]. *FEMS Microbiology Review*, 2001, 25: 69-106.
- [26] WASAY S A, BARRINGTON S F, TOKUNAGA S. Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents[J]. *Environmental Technology*, 1998, 19: 369-380.
- [27] SATROUDINOV A D, DEDYUKHINA E G, CHISTYAKOVA T I, et al. Degradation of metal-EDTA complexes by resting cells of the bacterial strain DSM 9103[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 1715-1720.
- [28] JAWORSKA J S, SCHOWANEK D, FEIJTEL T C J. Environmental risk assessment for trisodium [s,s]-ethylene diamine disuccinate, a biodegradable chelator used in detergent applications[J]. *Chemosphere*, 1999, 38: 3597-3625.
- [29] VANDEVIVERE P C, SAVEYN H, VCRATMETE W, et al. Biodegradation of metal-[S,S]-EDDS complexes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35: 1765-1770.
- [30] WU J, HSU F C, CUNNINGHAM S D. Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constraints[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33: 1898-1904.
- [31] 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]. *Agricultural Ecosystem Environment*, 2004, 102: 307-318.
- [32] 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.
- [33] VASSIL A D, KAPULNIK Y, RASKIN I, et al. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard[J]. *Plant Physiology*, 1998, 117: 447-453.
- [34] NOWACK B, SCHULIN R, ROBINSON B H. Critical Assessment of Chelant-Enhanced Metal Phytoextraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5225-5232.
- [35] TANDY S, SCHULIN R, NOWACK B. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6819-6824.
- [36] MEERS E, RUTTENS A, HOPGOOD M J, et al. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 1011-1022.
- [37] 周建民, 党志, 陈胜能, 等. 螯合剂诱导下污染土壤中 TOC 和重金属的动态变化及其相关性[J]. *环境化学*, 2007, 26(5): 602-605.
ZHOU Jianmin, DANG Zhi, CHEN Neng, et al. TOC and heavy metals dynamic in contaminated soil solution and their correlations with the addition of chelating agents[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(5):602-605.
- [38] SCHOWANEK D, FEIJTEL T C J, PERKINS C M, et al. Biodegradation of [S,S]-EDDS and mixed stereoisomer of Ethylene Diamine Disuccinic acid (EDDS), a strong transition metal chelator[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(11): 2375-2391.
- [39] KNEPPER T P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(10): 708-724.
- [40] ALKORTA I, HERNÁNDEZ-ALLICA J, BECERRIL J M, et al. Chelate-enhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metals[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2004, 3: 55-70.
- [41] LUO C L, SHEN Z G, LI X D, et al. Enhanced phytoextraction of Pb and other metals from artificially contaminated soils through the combined application of EDTA and EDDS[J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 1773-1784.
- [42] QUARTACCI M F, IRTELLI B, BAKER A J M, et al. The use of NTA and EDDS for enhanced phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by *Brassica carinata*[J]. *Chemosphere*. 2007, 68: 1920-1928.
- [43] 钱猛, 沈振国, 魏岚. 螯合剂 EDDS 和 EDTA 诱导海州香薷积累土壤重金属的比较研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(1): 113-118.
QIAN Meng, SHEN Zhenguo, WEI Lan. Comparison of EDDS and EDTA assisted uptake of heavy metals by *Elsholtzia Haichowensis*[J]. *Agro-Environment Science*, 2006, 25(1): 113-118.
- [44] KOS B, LESTAN D. Chelator induced phytoextraction and in situ soil

- washing of Cu[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 132: 333-339.
- [45] 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.
- [46] 孙小峰, 吴龙华, 骆永明. EDDS 对海州香薷修复重金属复合污染土壤的田间效应[J]. *土壤*, 2006, 38(5): 609-613.
- SUN Xiaofeng, WU Longhua, LUO Yongming. Effect of EDDS on *Elsholtzia Splendens* remediation efficiency on multiply heavy metal contaminated soil—a field trial[J]. *Soils*, 2006, 38(5): 609-613.
- [47] 裘希雅, 孙小峰, 何旭华, 等. 施用 EDDS 对海州香薷铜锌吸收的强化作用及淋溶风险[J]. *浙江农业学报*, 2006, 18(2): 86-89.
- QIU Xiya, SUN Xiaofeng, HE Xuhua, et al. Enhancement of EDDS on Cu and Zn uptake by *Elsholtzia Splendens* and its environmental Risk[J]. *Acta Agriculurae Zhejiangensis*, 2006, 18(2): 86-89.
- [48] 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 Danya, CANG Long, ZHOU Dongmei, et al. Basic study on EDDS-enhanced electrokinetic remediation of Cu/Zn contaminated soil[J]. *Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 436-442.
- [49] 宋静, 钟继承, 吴龙华, 等. EDTA 与 EDDS 螯合诱导印度芥菜吸取修复重金属复合污染土壤研究[J]. *土壤*, 2006, 38(5): 619-625.
- SONG Jing, ZHONG Jicheng, WU Longhua, et al. Chelate-induced extraction and remediation of *Brassica juncea* on heavy metals mix-polluted soils by EDTA and EDDS[J]. *Soils*, 2006, 38(5): 619-625.
- [50] 丁竹红, 尹大强, 胡忻, 等. 矿区附近农田土壤中重金属和矿质元素浸提研究. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5): 1774-1778.
- DING Zhuhong, YIN Daqiang, HU Xin, et al. Extraction of heavy metals and mineral elements in agricultural soils in mine area using biodegradable and nonbiodegradable chelating agents[J]. *Agro-Environment Science*, 2008, 27(5): 1774-1778.
- [51] 赵其国, 周健民. 为 21 世纪土壤科学的创新发展作出新的贡献—参加第 17 届国际土壤学大会综述[J]. *土壤*, 2002, (5): 237-256.
- ZHAO Qiguo, ZHOU Jianming. Making great effects for the new developments of soil science in the 21st century: Reviews for the 17th international conference of soil[J]. *Soils*, 2002, (5): 237-256.

Application of chelants in remediation of heavy metals-contaminated soil

Ding Zhuhong^{1,3}, Hu Xin², Yin Daqiang^{1,4}

1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse/School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Center of Material analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

3. School of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

4. School of Environment, Tongji University, Nanjing 200092, China

Abstract: Chelants play an important role in the remediation of heavy metal-contaminated soil as they can affect the desorption and solution of heavy metals from soil particles evidently. Recent research on the application of chelants to the remediation of heavy metal-polluted soil were summarized, including their action efficiency and factors affecting their efficiency, risk assessment of them, and the development of the application of biodegradable chelant S,S-EDDS in remediation research. The efficiency of the chelants was affected by their properties, the soils type and the plants. Conditions such as proportions of chelants to target heavy metals, pH value of the chelants solution also influenced the efficiency of the applied chelants. Potential risk presented by addition of chelants into soil was around the leaching of the chelants together with the chelated metals, persistence of synthetical chelants and their toxicity to organism. It was also proposed that the variation of the speciation of the heavy metals and the dissolution of mineral elements exerted by the chelants should be given more attention. The micro-interaction between chelants and soil components should also be considered.

Key words: soil; heavy metal contamination; remediation; chelant