

文章编号: 1000-8608(2022)02-0134-07

可生物降解螯合剂 GLDA 土柱淋洗修复镉锌污染土壤

宋 雪, 吴 磊, 谢 晴, 赵立茜, 乔显亮*

(大连理工大学环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:为了降低重金属污染土壤的风险,需要研究有效的修复技术。采用可生物降解螯合剂谷氨酸 N,N-二乙酸(GLDA)为淋洗剂,通过开展土柱淋洗实验,考察了 GLDA 对 Cd 和 Zn 的修复效果和对土壤理化性质的影响。研究结果表明:GLDA 对 Cd、Zn 的淋出率(61.7%、22.3%)与乙二胺四乙酸(EDTA)的相近,酸可提取态和可还原态的 Cd 和 Zn 显著减少,Cd、Zn 迁移性和环境风险有效降低。FeS 沉淀淋洗液中的 Cd 和 Zn,可以实现 GLDA 回收利用,再生与新鲜的 GLDA 对 Cd、Zn 具有相近的提取能力。GLDA 淋洗后采用水冲洗土壤,可以减少 GLDA 的使用量,也会降低 GLDA 在土壤中的残留。GLDA 淋洗对土壤 pH、速效磷、速效钾均有不同程度的改变,并显著增加土壤细颗粒的比例,对土壤结构和质地会造成一定的影响。

关键词:Cd;Zn;污染土壤;土柱淋洗;GLDA;再生

中图分类号:X53

文献标识码:A

doi:10.7511/dllgxb202202004

0 引言

2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》表明,镉、砷、锌、镍等是土壤中的重要污染物。矿山开采^[1]、固体废物堆积^[2]、污水灌溉^[3]等人为活动是引起土壤重金属污染的主要原因。重金属污染会影响土壤中动植物和微生物的生存,甚至会通过食物链等途径对人体产生健康风险^[4-5]。为了降低重金属污染带来的危害,需要对重金属污染土壤开展修复治理。

目前,重金属污染土壤修复技术包括土壤置换^[6]、化学稳定^[7-8]、植物修复^[9]、化学淋洗^[10]等。化学淋洗技术利用各种淋洗剂的溶解、螯合、解吸等作用将重金属从土壤中转移至液相以实现修复^[11]。因其具有彻底去除重金属、周期短、工艺简单等优势,被认为是一种有应用前景的修复技术。淋洗材料是淋洗修复的关键因素之一。目前已报道的淋洗材料包括无机溶液^[12]、人工螯合剂^[13-14]、天然有机酸^[15]等。其中,乙二胺四乙酸(EDTA)虽然表现出很强的金属淋洗能力,但在土壤中不易降解,易残留而引起二次污染^[16]。

为了推动土壤淋洗修复技术的应用,需要研究高效且环境友好的螯合剂。谷氨酸 N,N-二乙酸(GLDA)由玉米糖发酵而得,易于生物降解^[17]。Begum 等^[18]选取 5 种可生物降解螯合剂采用批次振荡方法淋洗重金属污染土壤,对比发现在中性条件下,GLDA 淋洗修复 Cd、Zn 等金属效果均优于其他 4 种螯合剂。振荡淋洗一般液固比较高(5~10)才能达到较好的修复效果^[19],在实际工程应用中操作难度较大。本文以 GLDA 为螯合剂,采用土柱淋洗方法淋洗 Cd、Zn 污染土壤,考察动态连续淋洗的修复效果以及淋洗对土壤理化性质的影响,为 GLDA 淋洗修复 Cd、Zn 污染土壤提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

供试土壤采自辽宁省某锌厂附近污染的农田,土壤风干后过 20 目筛备用。土壤基本理化性质如表 1 所示。参照《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),供

收稿日期: 2021-05-19; 修回日期: 2022-01-05。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1803804)。

作者简介: 宋雪(1996-),女,硕士生,E-mail: 384484762@qq.com; 乔显亮*(1974-),男,博士,副教授,博士生导师,E-mail: xlqiao@dlut.edu.cn。

试土壤 Cd、Zn 超标, 其中 Cd 含量是风险筛查值 (0.3 mg/kg) 的 41 倍。

表 1 供试土壤基本理化性质

Tab. 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil

颗粒组成/%			土壤质地	重金属含量/(mg·kg ⁻¹)		pH
砂粒	黏粒	粉粒		Cd	Zn	
89.2	9.2	1.6	砂土	12.4	630.0	6.1

按水土比 2.5 : 1 振荡提取 30 min, 使用电位法测定土壤 pH。采用马尔文激光粒度仪测定土壤粒度, 得到 0.02~2 000 μm 的颗粒分布; 采用扫描电子显微镜(SEM)对淋洗前后土壤颗粒进行表征。供试土壤过 100 目筛后使用王水消解, 采用原子吸收分光光度计(AAS)测定重金属含量。土壤速效磷使用 0.05 mol/L HCl-0.025 mol/L $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ 提取, 钼锑抗显色法测定。土壤速效钾通过醋酸铵浸提, AAS 测定。

实验所用 GLDA(47%的水溶液)购自阿克苏诺贝尔化学有限公司。其他试剂乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸(CA)等均为分析纯或更高的纯度。

1.2 实验方法

1.2.1 土柱淋洗实验 实验所用淋洗柱由有机玻璃制成, 柱内径 4 cm、柱高 20 cm。淋洗柱填充物从下到上依次为 10~20 目惰性石英砂、滤纸、300 g 土壤、滤纸、10~20 目惰性石英砂。淋洗装置如图 1 所示。采用蠕动泵控制淋洗液流速 (1 mL/min), 每 50 mL 收集一次淋出液, 0.45 μm 滤膜过滤, AAS 测定上清液中重金属浓度。本研究中所有实验重复 2 次, 数据取 2 次的平均值和标准偏差。



图 1 土柱淋洗装置图

Fig. 1 Equipment diagram of soil column leaching

(1) 不同浓度 GLDA 土柱淋洗实验

使用浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0 mmol/L, pH

为 6.1 的 GLDA 溶液开展土柱淋洗实验, 来确定 GLDA 土柱淋洗污染土壤中 Cd、Zn 的最佳浓度。

(2) 不同螯合剂对比实验

为评价 GLDA 相对于 EDTA、CA 的淋洗效果, 使用浓度为 10.0 mmol/L, pH 为 6.1 的 EDTA、GLDA、CA 溶液开展土柱淋洗对比实验。采用重金属连续提取(BCR)法测定不同螯合剂淋洗前后土壤中重金属赋存形态^[20]。根据 BCR 实验数据计算 I_R 指数、生物可利用因子(M_F)评价土壤中重金属稳定性和生物可利用性^[21]。

$$I_R = \left(\sum_{i=1}^k i^2 \times F_i \right) / k^2 \quad (1)$$

式中: k 为 BCR 提取步骤数, $k=4$; F_i 为第 i 种形态质量分数, %; I_R 介于 0~1, 其值越接近 1 表示重金属越稳定。

$$M_F = \frac{f_1}{f_1 + f_2 + f_3 + f_4} \times 100\% \quad (2)$$

式中: f_i 为第 i 种形态重金属含量(mg/kg)。

M_F 为重金属活跃态与总量的比值。金属迁移率可分为低 ($1\% \leq M_F \leq 10\%$)、中 ($10\% < M_F \leq 30\%$)、高 ($30\% < M_F \leq 50\%$) 和极高 ($M_F > 50\%$)。

1.2.2 GLDA 再利用与残留分析实验

(1) 使用 FeS 回收 GLDA 淋出液

将 GLDA 淋出液酸化至 pH=4 并放置 12 h, 取 25 mL 淋出液分别按 $n(\text{FeS}) : n(\text{GLDA}) = 0.5, 1, 2, 5, 7.5, 10, 15, 20$ 与 FeS 粉末混合 12 h, 过滤除去生成的不溶性金属硫化物, 用稀 HNO₃ 和 NaOH 溶液将滤液 pH 调节至 3.5, 加入 Ca₃(PO₄)₂, 将混合物搅拌 20 min, 其 pH 最终升至 11~12, 混合 12 h, 采用 AAS 测定滤液中重金属浓度。

(2) 再生 GLDA 振荡提取重金属

再生的 GLDA 溶液使用稀 HNO₃ 和 NaOH 溶液将 pH 调节至 6.1, 将过 20 目筛的污染土壤与回收的 GLDA 溶液按固液比 1:5, 在 50 mL 离心管里 150 r/min 振荡提取 240 min, 将悬浮液以 4 000 r/min 离心 10 min, 采用 AAS 测定滤液中重金属浓度。

(3) 土柱淋洗后 GLDA 残留分析

GLDA 土柱淋洗后的土壤使用水按固液比 1:1 冲洗, 重复 5 次, 去除残留在土壤中的重金属和 GLDA。建立溶解性总有机碳(TOC)与 GLDA 浓度的标准曲线, 通过测定淋出液和水冲洗上清液中 TOC 浓度测定 GLDA 含量。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度 GLDA 对 Cd 和 Zn 淋洗效果分析

前期振荡提取实验表明 $0 \sim 10 \text{ mmol/L}$ GLDA 对 Cd、Zn 的淋出率显著提升,但是 $10 \sim 100 \text{ mmol/L}$ 时,随着 GLDA 浓度提高,淋出率 η 无显著提升。因此,本研究采用浓度为 $1, 2, 5, 10 \text{ mmol/L}$ 的 GLDA 淋洗液淋洗污染土壤,以测试 GLDA 淋洗对 Cd 和 Zn 的去除效率。为降低淋洗对土壤 pH 和组成性质的影响,将淋洗液 pH 调节至土壤 pH 6.1。如图 2 所示,随着 GLDA 浓度增大,Cd、Zn 淋出率均呈增高趋势。 $1, 2, 5, 10 \text{ mmol/L}$ GLDA 对 Cd 的累计淋出率分别为 $5.2\%, 50.7\%, 58.3\%, 61.7\%$, 对 Zn 的累计淋出率分别为 $15.2\%, 19.5\%, 20.2\%, 22.3\%$ 。GLDA 浓度越高,达到相同淋出率的体积越小,如 10 mmol/L GLDA 在淋出液体积达到 300 mL 时,Cd、Zn 淋出率就达到 $58.0\%、19.9\%$,后续淋出率增加不明显。这意味着修复中可以综合考虑 GLDA 浓度和淋洗液体积,以优化淋洗条件。

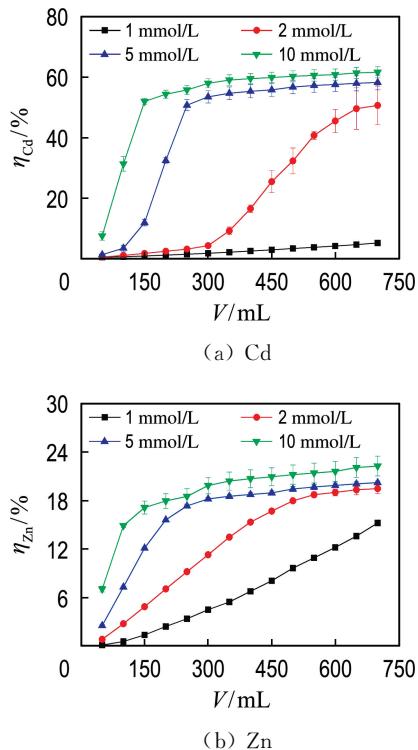


图 2 GLDA 浓度对 Cd 和 Zn 淋出率的影响

Fig. 2 Effect of GLDA concentration on leaching efficiency of Cd, Zn

2.2 不同螯合剂对 Cd 和 Zn 淋洗效果对比

本研究对比了水、GLDA、EDTA、CA 对土壤

的淋洗修复效果(图 3)。水对土壤中 Cd、Zn 淋出率很低(分别为 $0.6\%、0.2\%$)。GLDA 和 EDTA 对 Cd 和 Zn 的淋出率初始阶段随淋出液体积增大而显著提高,但后续提升不明显。GLDA 和 EDTA 对 Cd、Zn 的淋洗效果相近($61.7\%、22.3\%$ 和 $61.1\%、22.5\%$),均显著优于 CA。其中对 Cd 的淋出率显著高于 Zn,可能与二者的性质和在土壤中的形态分布有关。

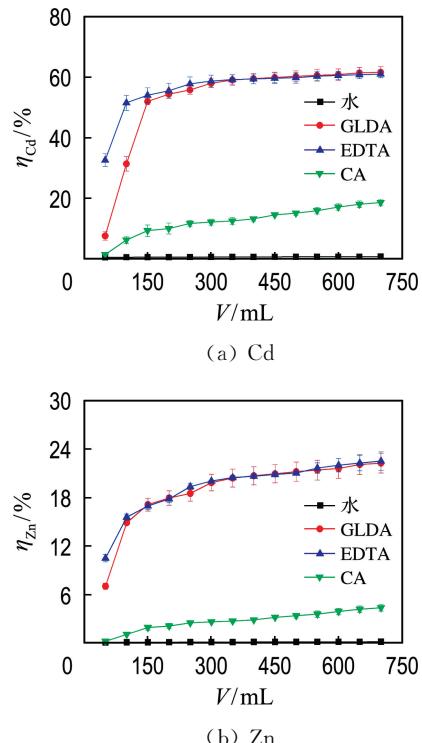


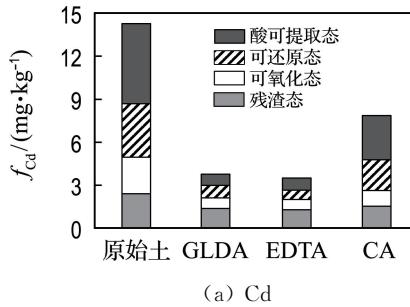
图 3 不同螯合剂对 Cd 和 Zn 淋出率的影响

Fig. 3 Effect of different chelators on the leaching efficiency of Cd, Zn

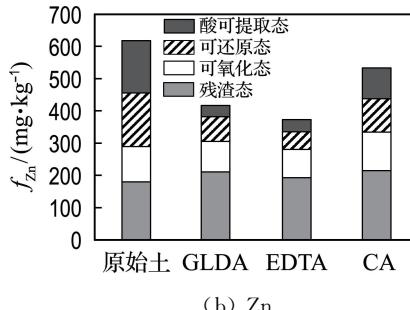
2.3 不同螯合剂对 Cd 和 Zn 形态影响

为了揭示不同螯合剂对 Cd 和 Zn 淋洗的差异,本研究采取了欧盟提出的 BCR 法,将土壤重金属分为 4 步分级提取。土壤中酸可提取态(包括水溶态、可交换态、碳酸盐结合态)的金属,一般具有较强的迁移性和较高的有效性;可还原态主要是指土壤中氧化铁锰或黏土矿物专性交换位点吸附的金属;可氧化态(包括有机物及硫化物结合态)是指通过化学键与土壤有机质及硫化物结合的金属;残渣态是指结合在土壤硅铝酸盐晶格中的金属,一般很难被释放,因此有效性最低。

经过不同螯合剂淋洗后,土壤中 Cd 和 Zn 各形态的含量发生显著改变(图 4)。GLDA、EDTA 淋洗后,4 种形态的 Cd 含量均有不同程度的降



(a) Cd



(b) Zn

图 4 不同螯合剂淋洗前后 Cd 和 Zn 重金属形态分布
Fig. 4 Chemical forms distribution of Cd, Zn before and after leaching with different chelators

低,其中酸可提取态 Cd 的降低最显著(86.6%).与 Cd 相比,土壤中 Zn 的酸可提取态和可还原态含量下降较明显,可氧化态和残渣态的 Zn 含量无显著变化,一定程度上解释了 Zn 的淋出率相对于 Cd 较低的原因.综上,GLDA 淋洗后,Cd、Zn 的含量显著下降,而且可氧化态和残渣态的占比增加,说明 Cd、Zn 在土壤中迁移性和有效性会下降.

根据 BCR 数据计算淋洗前后的 I_R 和生物可利用因子 M_F (图 5),以评估金属与土壤结合能力和迁移率^[22].淋洗前,土壤中 Cd、Zn 的 I_R 分别为 0.27、0.38.经过 EDTA、GLDA 淋洗后 Cd、Zn 的 I_R 均大于 0.5,说明土壤中残留的重金属以更稳定的状态存在.原始土壤 Cd、Zn 的 M_F 分别为 39.2、26.5,说明 Cd 具有高迁移率,而 Zn 迁移率为中等水平,GLDA 淋洗后 2 种金属的 M_F 分别为 20.0、8.7,说明 GLDA 淋洗后土壤中残留金属的迁移性显著下降.综上,淋洗前后金属形态、 I_R 、 M_F 结果均说明淋洗可以有效去除土壤中活性和迁移性较高的 Cd 和 Zn,降低污染土壤中重金属的环境风险.

2.4 GLDA 的再生利用与残留分析

为了减少 GLDA 的使用量并降低淋洗液处理成本,需要考虑 GLDA 的再生利用方法.使用 FeS 沉淀淋出液中的重金属以回收 GLDA(图 6).FeS 对 Cd 的沉淀能力大于对 Zn 的,主要

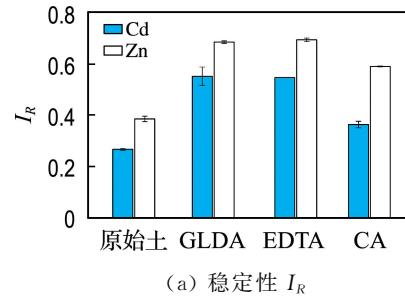
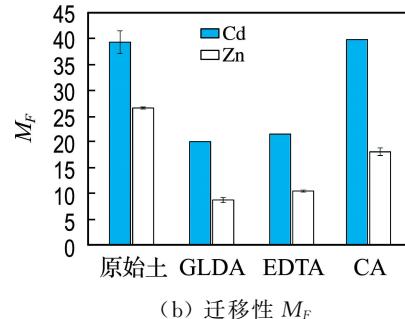
(a) 稳定性 I_R (b) 迁移性 M_F

图 5 不同螯合剂淋洗前后重金属的 I_R 和 M_F 变化

Fig. 5 I_R and M_F variations of heavy metal before and after leaching with different chelators

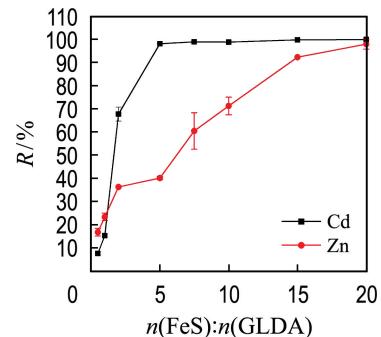


图 6 $n(\text{FeS}) : n(\text{GLDA})$ 对淋出液中 Cd、Zn 去除率的影响

Fig. 6 Effect of $n(\text{FeS}) : n(\text{GLDA})$ on removal rates of Cd, Zn in leaching liquid

与 CdS 的溶度积($K_{sp} = 3.6 \times 10^{-29}$)显著小于 ZnS 的溶度积($K_{sp} = 1.2 \times 10^{-23}$)有关^[23].随着 $n(\text{FeS}) : n(\text{GLDA})$ 增大,Cd 和 Zn 去除率 R 也逐渐变大.当 $n(\text{FeS}) : n(\text{GLDA})$ 达到 20 时,Cd、Zn 去除率分别达到 99.8%、97.9%,可以实现 GLDA 的再生.再生 GLDA 与新鲜 GLDA 对 Cd、Zn 的提取效率 E 相近,分别为 56.5%、16.4% 和 53.8%、18.1%(图 7).因此,可以通过对 GLDA 再生利用,减少螯合剂的消耗,并降低淋洗液的处理量和二次污染风险.

土壤淋洗修复后残留在土壤中的螯合剂(如 EDTA)可能会再次活化土壤中重金属而产生环

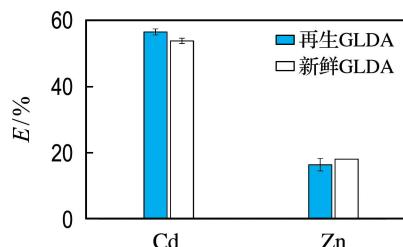


图 7 再生与新鲜 GLDA 对 Cd、Zn 的提取效率

Fig. 7 Cd, Zn extraction efficiency by recycled and fresh GLDA

境风险^[24]。本研究先采用 300 mL GLDA 淋洗土壤,然后使用水进一步冲洗土壤 5 次,累计去除 61.5% Cd、31.7% Zn,与采用 700 mL GLDA 淋洗液对 Cd、Zn 去除效果相近或更优(61.7%、22.3%)。此外,5 次水冲洗能够有效去除残留在土壤中的螯合剂 GLDA(>98.0%)。通过 GLDA 土柱淋洗后水冲洗,一方面可以降低螯合剂的使用量,节约处理成本,另一方面有助于去除土壤中的重金属和 GLDA,降低二次环境风险。

2.5 GLDA 淋洗对土壤理化性质的影响分析

除了目标金属的去除率,淋洗剂对土壤理化性质的改变也非常值得关注。表 2 所示为 GLDA 与水淋洗前后土壤基本理化性质的变化。结果发现 GLDA 淋洗后 pH 由 6.1 升高至 7.3,可能与 GLDA 淋洗引入较多 Na 盐有关。GLDA 与水淋洗使速效钾含量从 30.1 mg/kg 降低至 27.0 mg/kg,说明 GLDA 与水一样,虽然会减少一定的有效态钾,但影响程度有限^[25]。使用水淋洗后速效磷含量从 80.8 mg/kg 降低至 66.6 mg/kg,而 GLDA 淋洗后速效磷含量增加了 7.3 mg/kg,与 Guo 等^[26]使用 EDTA、FeCl₃ 等淋洗污染土壤的发现类似,可能由于螯合剂溶解了部分磷酸盐矿物,从而增加了速效磷含量^[27]。从土壤颗粒组成看,水与 GLDA 淋洗均导致土壤砂粒占比减少,黏粒和粉粒占比增加,土壤质地由砂土变为砂壤土。Zupanc 等^[28]使用 EDTA 淋洗土壤也得到相似的结果。扫描电镜图(图 8)表征也直观表明,GLDA 淋洗后土壤颗粒显著向更细的粒径变化,印证了

表 2 淋洗前后土壤基本理化性质的变化

Tab. 2 Changes in soil basic physical and chemical properties before and after leaching

淋洗处理	颗粒组成/%			土壤质地	pH	速效钾含量/(mg·kg ⁻¹)	速效磷含量/(mg·kg ⁻¹)
	砂粒	黏粒	粉粒				
原始土	89.2	9.2	1.6	砂土	6.1	30.1	80.8
水淋洗土	81.5	15.8	2.8	砂壤土	6.2	27.0	66.6
GLDA 淋洗土	65.3	28.2	6.4	砂壤土	7.3	27.0	88.1

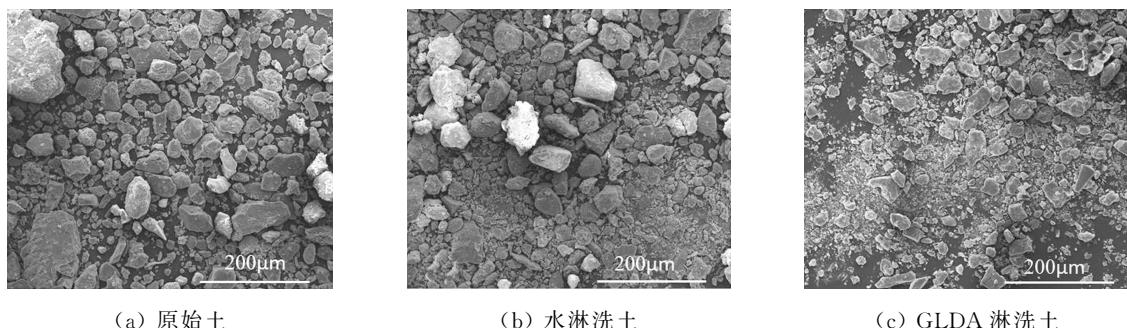


图 8 淋洗前后土壤的 SEM 图
Fig. 8 SEM images of soil before and after leaching

土壤颗粒组成分析结果。由于 GLDA 淋洗增加了土壤中的 Na⁺,同时伴随着有机质和 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺等的淋出,会降低土壤团聚体的稳定性,使土壤颗粒更细更松散。GLDA 淋洗对土壤结构和质地的影响值得关注,需要进一步开展研

究,寻找降低这些影响的方法。

3 结 论

(1) GLDA 对 Cd、Zn 的淋出率(61.7%、22.3%)与 EDTA 淋洗的相近,淋洗显著减少了

酸可提取态和可还原态的 Cd 和 Zn, 有效降低了 Cd、Zn 迁移性和环境风险。

(2) FeS 高效沉淀淋洗液中的 Cd 和 Zn, 实现了 GLDA 回收利用, 再生与新鲜的 GLDA 对 Cd、Zn 具有相近的提取能力。GLDA 淋洗后采用水冲洗土壤, 能减少 GLDA 淋洗液的使用量, 也可以降低 GLDA 的残留。

(3) GLDA 淋洗对土壤 pH、速效磷含量、速效钾含量等均有不同程度的改变, 会显著增加土壤黏粒和粉粒的比例, 在一定程度上对土壤结构和质地造成影响。

参考文献:

- [1] KUBIER A, WILKIN R T, PICHLER T. Cadmium in soils and groundwater: A review [J]. *Applied Geochemistry: Journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry*, 2019, **108**(108): 1-16.
- [2] VOGLAR G E, LESTAN D. Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1/2/3): 926-933.
- [3] GALAL T M, SHEHATA H S. Impact of nutrients and heavy metals capture by weeds on the growth and production of rice (*Oryza sativa* L.) irrigated with different water sources [J]. *Ecological Indicators*, 2015, **54**: 108-115.
- [4] GHORI N H, GHORI T, HAYAT M Q, et al. Heavy metal stress and responses in plants [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, **16**(3): 1807-1828.
- [5] LIN Xianglong, SUN Zaijin, ZHAO Long, et al. The toxicity thresholds of metal(loid)s to soil-dwelling springtail *Folsomia Candida*-A review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **180**: 632-645.
- [6] DOUAY F, ROUSSEL H, PRUVOT C, et al. Assessment of a remediation technique using the replacement of contaminated soils in kitchen gardens nearby a former lead smelter in Northern France [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **401**(1/2/3): 29-38.
- [7] LIANG Xuefeng, HAN Jun, XU Yingming, et al. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite [J]. *Geoderma*, 2014, **235-236**: 9-18.
- [8] POGRZEBIA M, GALIMSKA-STYPA R, KRZYŻAK J, et al. Sewage sludge and fly ash mixture as an alternative for decontaminating lead and zinc ore regions [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, **187**(1): 4120.
- [9] LI Zhu, JIA Mingyun, WU Longhua, et al. Changes in metal availability, desorption kinetics and speciation in contaminated soils during repeated phytoextraction with the Zn/Cd hyperaccumulator *Sedum plumbizincicola* [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **209**: 123-131.
- [10] BEIYUAN J, TSANG D, VALIX M, et al. Combined application of EDDS and EDTA for removal of potentially toxic elements under multiple soil washing schemes [J]. *Chemosphere*, 2018, **205**: 178-187.
- [11] GONG Yanyan, ZHAO Dongye, WANG Qilin. An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade [J]. *Water Research*, 2018, **147**: 440-460.
- [12] UDOVIC M, LESTAN D. EDTA and HCl leaching of calcareous and acidic soils polluted with potentially toxic metals: Remediation efficiency and soil impact [J]. *Chemosphere*, 2012, **88**(6): 718-724.
- [13] JELUSIC M, LESTAN D. Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils. Part I: Toxicity hazards and impact on soil properties [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **475**: 132-141.
- [14] WANG Kai, LIU Yonghong, SONG Zhengguo, et al. Effects of biodegradable chelator combination on potentially toxic metals leaching efficiency in agricultural soils [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **182**: 109399.
- [15] KE Xin, ZHANG Feijie, ZHOU Yan, et al. Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching [J]. *Chemosphere*, 2020, **255**: 126690.
- [16] WEN Jia, STACEY S P, MCLAUGHLIN M J, et al. Biodegradation of rhamnolipid, EDTA and citric acid in cadmium and zinc contaminated soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, **41**(10): 2214-2221.
- [17] PINTO I S, NETO I F, SOARES H M. Biodegradable chelating agents for industrial, domestic, and agricultural applications - A review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(20): 11893-11906.
- [18] BEGUM Z A, RAHMAN I M, TATE Y, et al. Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants [J]. *Chemosphere*, 2012, **87**(10): 1161-

- 1170.
- [19] CHENG Shuailong, LIN Qintie, WANG Yupeng, *et al.* The removal of Cu, Ni, and Zn in industrial soil by washing with EDTA-organic acids [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, **13**(4): 5160-5170.
- [20] URE A M, QUEVAUVILLER P, MUNTAU H, *et al.* Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, **51**(1/2/3/4): 135-151.
- [21] WANG Yupeng, LIN Qintie, XIAO Rongbo, *et al.* Removal of Cu and Pb from contaminated agricultural soil using mixed chelators of fulvic acid potassium and citric acid [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **206**: 111179.
- [22] GUSIATIN Z M, KLIMIUK E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin [J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(4): 383-391.
- [23] WANG Qingwei, CHEN Jiajun. Recovery of EDTA from soil-washing wastewater with calcium-hydroxide-enhanced sulfide precipitation [J]. *Chemosphere*, 2019, **237**: 124286.
- [24] UDOVIC M, LESTAN D. Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching [J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(10): 1367-1373.
- [25] CHEN Yue, ZHANG Shirong, XU Xiaoxun, *et al.* Effects of surfactants on low-molecular-weight organic acids to wash soil zinc [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, **23**(5): 4629-4638.
- [26] GUO Xiaofeng, ZHAO Guohui, ZHANG Guixiang, *et al.* Effect of mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid on bioavailability of residual heavy metals in soils and soil properties [J]. *Chemosphere*, 2018, **209**: 776-782.
- [27] REN Xianghao, YAN Rui, WANG Hongcheng, *et al.* Citric acid and ethylene diamine tetra-acetic acid as effective washing agents to treat sewage sludge for agricultural reuse [J]. *Waste Management*, 2015, **46**: 440-448.
- [28] ZUPANC V, KASTELEC D, LESTAN D, *et al.* Soil physical characteristics after EDTA washing and amendment with inorganic and organic additives [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **186**: 56-62.

Remediation of Cd and Zn contaminated soil by soil column leaching with biodegradable chelator GLDA

LUAN Xue, WU Lei, XIE Qing, ZHAO Liqian, QIAO Xianliang*

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to reduce the risk of heavy metal contaminated soil, it is necessary to study effective remediation technology. The biodegradable chelator N, N-bis (carboxymethyl)-L-glutamic acid (GLDA) is used as the leaching eluent, through the soil column leaching experiment, the remediation effects of GLDA on Cd and Zn and the effects on soil physical and chemical properties are investigated. The results show that the leaching efficiencies (61.7%, 22.3%) of Cd and Zn by GLDA are similar to those by ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA). The acid-soluble and reducible Cd and Zn are significantly reduced, which indicates that the mobility and environmental risks of Cd and Zn could be effectively reduced. FeS can precipitate Cd and Zn in the leaching liquid, which can realize the recovery of GLDA, and the regenerated GLDA has similar Cd and Zn extraction ability to the fresh GLDA. Using water to wash the soil after GLDA leaching can reduce the amount of GLDA applied and residual GLDA in soil. GLDA leaching changes soil pH, available phosphorus and available potassium, significantly increases the proportion of soil fine particles, and has certain effects on soil structure and texture.

Key words: Cd; Zn; contaminated soil; soil column leaching; GLDA; regeneration