

評估以 HCl 與 EDTA 處理受重金屬污染土壤之效率研究

陳立軒 蕭伊琳 林啓文

大葉大學環境工程學系

彰化縣大村鄉山腳路 112 號

摘要

本研究利用鹽酸 (0.05、0.1、0.5、1 M) 與 EDTA (0.0005、0.001、0.005、0.01 M) 以批次方式處理受重金屬污染之土壤，並以 Freundlich 與 Langmuir 之等溫脫附模式評估 0.1 M 鹽酸及 0.01 M EDTA 對土壤中重金屬鉛、鋅之脫附行為。研究結果顯示，利用鹽酸及 EDTA 清洗受重金屬污染土壤時，其土壤中之鉛金屬 (775.35 mg/kg) 可被有效去除達 97% (1 M HCl)，0.01M EDTA 對於鉛金屬 (775.35 mg/kg) 的去除效率則可達 84% 以上，且在酸性環境下重金屬鉛的萃取效果較佳，但隨著 pH 值增加而效果逐漸下降。在恆溫振盪脫附實驗中發現，對於鉛與鋅金屬之脫附，Freundlich 與 Langmuir 之等溫脫附模式皆可適合模擬土壤重金屬鉛與鋅之脫附行為，其 R^2 值介於 0.92-0.99。

關鍵詞：土壤，化學萃取，等溫脫附模式，重金屬

Evaluating HCl and EDTA for Removal of Heavy Metals from Metal-Contaminated Soils

LI-HSUAN CHEN, YI-LIN HSIAO and CHI-WEN LIN

Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

112 Shan-Jiau Rd., Da-Tsuen, Changhua, Taiwan

ABSTRACT

This study examined the release edges of Pb (lead) and Zn (zinc) in contaminated rice soils in Central Taiwan. Concentrations of lead exceeding the trigger levels established by the Environmental Protection Agency of Taiwan were found in a soil sample obtained in Nantou County. Successive extractions with HCl (hydrogen chloride) and EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) ranging from 0.05 to 1 M and 0.0005-0.01M were observed, respectively. The experimental results showed an increase in the release of lead (775.35 mg kg⁻¹), with a declining pH and a removal of as much as 97% by HCl (1 M) extraction and 84% by using EDTA (0.01 M) as a chelating agent. The desorption behavior of Pb and Zn from the soil were all found to be best fitted with the Freundlich and Langmuir model, with R^2 ranging from 0.92 to 0.99.

Key Words: chemical extraction, heavy metals, isothermal desorption model, soil

一、前言

根據環保署 2001 年統計資料顯示，台灣地區農地土壤約有 1000 公頃遭受重金屬污染，環保署曾於 2002 年對其中污染較嚴重之 319 公頃進行現地重金屬含量調查，檢測結果顯示高於農地重金屬管制標準的約有 184 公頃，並於 2003 至 2005 年陸續進行現地整治。重金屬污染之主要污染途徑應為工業廢水排放造成灌溉水污染，再經引灌至農田所致。例如過去彰化縣與桃園縣之農地鎘污染所引發之鎘米事件；另外近年來又有因廢棄物或廢水不當掩埋或排放，導致土壤及地下水的污染案件，例如苗栗縣頭份鎮之台灣氯乙烯公司之氯乙烯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯等地下水污染事件；台南市中石化安順廠之戴奧辛及汞污染案及中國石油化學公司高雄廠之總石油碳氫化合物污染土壤事件。

近年來國內發生較嚴重之鉛與鋅污染土壤事件包括：彰化市某鉛蓄工廠鄰近土壤之鉛污染（鉛含量達 1,767 mg/kg）、屏東縣麟洛鄉某鉛蓄電池工廠附近土壤之污染（最高曾達 11,400 mg/kg）、及基隆市某鉛蓄電池工廠附近土壤亦有鉛含量偏高的情形。除鉛蓄電池工廠附近土壤曾遭鉛污染外，在農田方面也有鉛、鋅或其他重金屬污染程度達管制標準的情形，例如，台中市農地土壤重金屬（鋅、鎘、鉻、銅、鎳）含量超過管制標準者約有 5 公頃；台中縣受重金屬（鉛、鋅、鎘、鉻、銅、鎳）污染之農地土壤超過管制標準者約有 6.7 公頃；彰化縣農地土壤重金屬（鉛、鎘、汞等）含量超過管制標準者約有 20.46 公頃；而南投縣亦有部分農田遭鉛污染，由此可約略看出國內農田受重金屬污染之嚴重程度 [1, 11]。

目前已發展或應用中之數種土壤污染整治技術包括：排土與客土法、翻轉稀釋法、蒸氣萃取法、化學萃取法、固化/安定法、化學破壞法、生物復育法及熱處理法。其中排土與客土法較適用於受高濃度污染之土壤，且整治成本較高；而翻土法雖廣泛應用於 2002 年環保署之 319 公頃整治方案中，但卻有污染總量並未降低，且因大量翻土造成土壤物理性質遭破壞而引起農民詬病之缺點。Lin et al. [12] 之土壤安定法研究結果顯示，於受鉛污染之土壤添加微量磷礦石粉，可將土壤中有效鉛之濃度降低 93%。而萃取法乃利用污染物與萃取劑間之交互結合，並將二者一併自土壤中分離出來，以達到清潔土壤之目的。一般用於受重金屬污染之土壤萃取劑種類包括水、酸、界面活性劑及螯合劑（如 EDTA、檸檬

酸及 NTA）等，不同試劑對不同種類之重金屬或不同性質之土壤有不同的萃取效果。吉優工程公司 [2] 曾經針對彰化市與和美鎮部分地區發生鎘米污染之農田，分階段以 0.1 M HCl 酸洗方式進行現地土壤改良，整治結果顯示現場酸洗對於土壤中鎘、銅、鎳、鋅等四種重金屬之去除效果較顯著，去除率介於 61.8-86.4%；對於鉛與鉻之酸洗效果則不佳，分別為 38% 與 14.8%。有多篇研究報導亦證實螯合劑 EDTA、DTPA、LED3A 等對重金屬具相當程度之去除效果 [7, 10]。賴俊成 [5] 針對受重金屬污染之現地土壤，利用檸檬酸、醋酸、磷酸、硝酸、鹽酸及硫酸之混合萃取液，依不同之濃度比例及土壤/溶液比，探討對土壤中重金屬之萃取效率，結果顯示最適合之萃取劑種類與配比为鹽酸/檸檬酸（比例：0.05 M/0.05 M），並顯示其對鉛有最佳之去除率，對鎘有次佳之去除率及對鋅與鉻皆有相當之去除率，且萃取後土壤之 pH 值也不致偏低。顏士欽 [6] 以人工配製含鎘、鉛及銅之污染土及採集現地污染土，進行以 HCl、EDTA 及 citric acid 之萃取試驗，結果顯示萃取劑之最佳萃取濃度分別為 0.2 N HCl、0.05 M EDTA 及 2 M citric acid，且 30 min 之萃取時間即可達萃取平衡。其他尚有多篇論文探討以酸淋洗法處理受重金屬污染之研究 [8, 9, 14]，此方法之優劣、適用性皆相繼被報導 [13, 14]。

本研究利用 EDTA 及 HCl 為萃取劑對受重金屬污染的土壤進行脫附實驗，並探討不同濃度之萃取劑對鉛與鋅的處理效率，及處理過程中之影響因素。另外並以 Langmuir 與 Freundlich 之等溫脫附模式求得相關參數，經與實驗數據驗證後所獲得之最佳操作參數可作為未來受污染土壤整治之參考。

二、研究方法

本研究所使用之土壤樣品依來源分為二類：(1) 以台灣中部地區受鉛污染之現地土壤作為建立最佳試劑萃取試驗之供試土壤，相關土壤之理化性質如表 1 所示；(2) 以人工製備之受鉛與鋅污染之土壤，進行等溫振盪脫附試驗，相關操作條件如表 2 所示。本研究乃以 EDTA 與 HCl 二種試劑進行重金屬之萃取試驗，包括改變試劑之濃度、螯合時間及酸鹼值，以探討上述因子對土壤中鉛與鋅脫附效率之影響，並利用等溫脫附模式之 Langmuir 及 Freundlich 以描述土壤吸附和脫附重金屬之特性。詳細之實驗步驟與流程分述如下：

表 1. 現地受鉛污染土壤之理化性質

土樣編號 ¹	No.1	No.2
粒徑分析		
砂粒 (%)	21	22
粉土 (%)	51	52
黏土 (%)	28	26
質地	黏壤土	粉質壤土
CEC (cmol(+)/kg)	14.9	13.8
pH 值	6.27	6.36
有機質 (%)	2.91	3.61
鉛含量 (mg/kg) ²	1831.94	775.35

註：¹ No.1 表含高濃度鉛之污染土壤；No.2 表含低濃度鉛之污染土壤

² 王水消化全量

表 2. 等溫震盪萃取條件

試驗內容	控制條件
• 試劑濃度：	• 土壤樣品(g)：
EDTA：0.1M	3、4、5、6 (EDTA)
HCl：0.01M	4、6、8、10 (HCl)
• 人工合成土壤重金屬濃度 (mg/kg)	• 試驗溫度：30°C
原始濃度 製備後	• 震盪頻率：150 rpm
Pb 184.38 267.71	• 震盪時間：4hr (EDTA)、3hr (HCl)
Zn 61.46 133.34	• 離心過濾轉速：4500 rpm
	• 離心過濾時間：15 min

(一) 改變試劑之濃度試驗

取 5 克含鉛量為 1831.94 mg/kg 及 775.35 mg/kg 之土壤與 50 mL EDTA (0.01、0.005、0.001 及 0.0005 M)，加入錐形瓶內，以 150 rpm 進行連續振盪 2 hr，之後以 4500 rpm 離心機離心 15 min，經過濾後並進行重金屬含量分析。另取 10 克含鉛土壤與 100 mL HCl (0.05、0.1、0.5 及 1 M) 進行脫附 (萃取) 試驗，其餘操作條件與 EDTA 萃取劑之操作條件相同。

(二) 不同整合時間測試

分別取 5 克含鉛量為 1831.94 mg/kg 及 775.35 mg/kg 之土壤與 50 mL 濃度 0.01M 之 EDTA 加入錐形瓶內，設定震盪頻率 150 rpm，並改變五種振盪時間 (0.5、1、2、3、4、5、6 及 7hr)，之後以 4500 rpm 離心機離心 15 min，再進行重金屬含量分析。

(三) 改變不同 pH 值試驗

本操作條件乃將 pH 設定為 2、4、7、10 等四種，以探討 pH 變化對鉛萃取量之影響，其餘之操作條件與 EDTA 萃

取劑之操作條件相同。

其中人工合成之污染土壤製備方式為，配製 80 mg/L 之鉛儲備溶液及 70 mg/L 之鋅儲備溶液 1000 mL 於定量瓶中，取 600 克土壤及 600 mL 重金屬儲備液混和並置於 1 L 之 PE 瓶中，於室溫下以 180 rpm 轉速攪拌 10 天後，再以離心機離心 15 min (4500 rpm)，再經適度風乾，即為人工合成污染土壤。土壤中重金屬之含量分析，乃依環保署之王水消化法 (NIEA S321.60T) 進行，所得之濾液再以原子吸收光譜儀 (Perkin Elmer, 3300) 分析鉛、鋅等元素之含量。鉛與鋅檢測之 QA、QC (偵測極限、三重複樣品、檢量線等) 皆依環檢所之標準作業程序進行。

(四) 土壤對重金屬之吸附模式

1. Langmuir 等溫吸附模式

$$Q_e = \alpha \beta C_e / 1 + C_e \quad (1)$$

式中：

α 、 β ：實驗常數

C_e ：吸附平衡時溶液中重金屬含量，mg l⁻¹

Q_e ：吸附平衡時土壤吸附重金屬量，mg kg⁻¹

2. Freundlich 等溫吸附模式

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中：

K_f ：常數

1/n：脫附指數，n 為常數

C_e ：吸附平衡時溶液中重金屬濃度，mg l⁻¹

Q_e ：吸附平衡時土壤吸附重金屬量，mg kg⁻¹

三、結果與討論

(一) 最佳萃取條件之建立

1. 不同濃度 EDTA 與 HCl 之萃取試驗

本試驗採用不同濃度之 EDTA 與 HCl 進行脫附 (萃取) 試驗，以比較二種試劑對土壤中鉛之脫附能力，供試土壤乃取含高濃度鉛 (1831.94 mg/kg) 及低濃度鉛 (775.35 mg/kg) 之兩種現地土壤。實驗結果如圖 1 及圖 2 所示，由圖中鉛之脫附變化率顯示，不論以 EDTA 或 HCl 為萃取劑，其濃度高低對於土壤中鉛之萃取量皆有明顯影響，且其萃取效率隨著試劑濃度的增加而有上升的趨勢，此上升趨勢最高可達

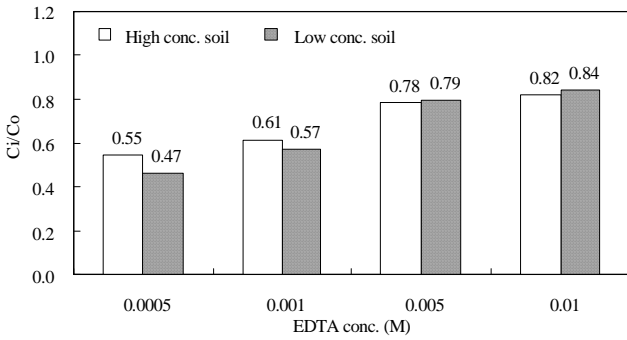


圖 1. 不同濃度 EDTA 萃取土壤中鉛之脫附率

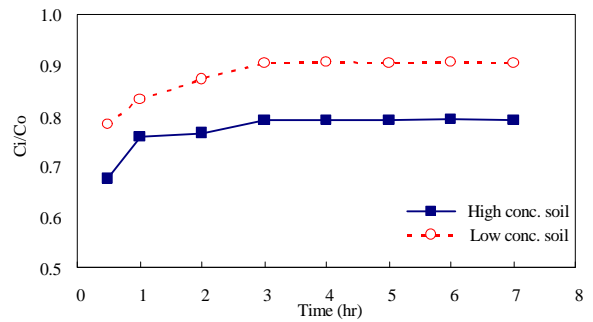


圖 3. 脫附時間稽延反應 (0.01 M EDTA)

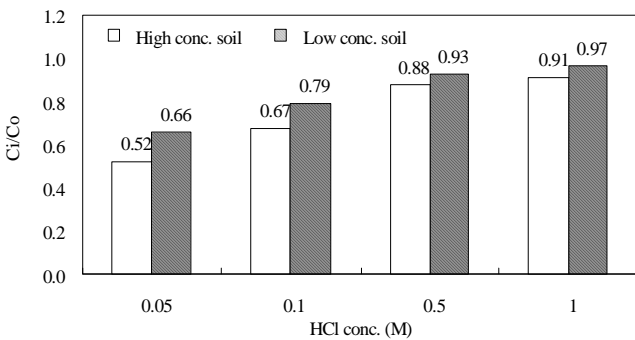


圖 2. 不同濃度 HCl 萃取土壤中鉛之脫附率

97% (HCl) 與 84% (EDTA), 且與其他相關文獻之研究成果類似 [3, 4]。比較圖 1 及 2 亦可得知, 0.01 M EDTA 對含高濃度鉛之土壤脫附率約為 82%, 而若以 HCl 為萃取劑欲達此效果則需約 0.5 M 之濃度, 由此推論欲達相同之鉛脫附率, 則 EDTA 之使用量將遠低於 HCl 之使用量。

2. EDTA 脫附時間稽延反應測試

本研究取含高濃度及低濃度鉛污染之兩種現地土壤, 分別進行時間稽延反應, 於不等時間取土樣進行鉛含量檢測, 批次試驗結果如圖 3 所示。由實驗結果顯示, 於 3-4 小時內之反應時間愈長, 所萃取出之鉛濃度愈高, 即表示脫附效果越佳; 然而於 3-4 小時過後, EDTA 在螯合時間達 3 個小時後所萃取出之鉛濃度即趨於穩定。由此可知以 EDTA 處理受鉛污染土壤之反應平衡時間約為 3 個小時, 此時間可提供後續等溫震盪脫附試驗之平衡所需時間之參考。

3. pH 值對 EDTA 清洗鉛污染土壤之影響

由於 pH 值高低直接影響重金屬於土壤中之溶解度, 且影響溶液中重金屬之型態與沈澱之規律性 [3], 因此本研究為瞭解土壤酸鹼值對於 EDTA 清洗鉛污染土壤之影響, 乃以 HCl、NaOH 調整處理液之 pH 值在 2、4、7、10 的範圍,

並測定處理後之混合液酸鹼值, 作為該清洗液的最終 pH 值。由圖 4 顯示, EDTA 對鉛之脫附效率在鹼性環境下較低, 尤其以低螯合劑濃度 (0.002 M) 時明顯降低; 但在高濃度 EDTA (0.01 M) 時, 其萃取效率隨 pH 之變動情形卻並未十分顯著, 即表示酸鹼值對高濃度 EDTA 處理重金屬效率之影響較為有限。造成處理效率隨著 pH 值之增加而下降的原因, 推論可能是當以螯合劑清洗受重金屬污染土壤時, 重金屬在不同酸鹼值下的分布型態對清洗效率之影響比螯合劑錯合能力的強弱顯得重要 [6]。因此在一般情況下, pH 降低時, 溶液中重金屬的溶解度增加, pH 上升時以氫氧化物沉澱析出; 而低 pH 值時, 土壤吸附重金屬的效果較差, 重金屬離子易為植物攝取, 也易於遷移, 而當高 pH 時土壤吸附重金屬的能力增加, 重金屬則不易遷移。

(二) 人工污染土壤等溫震盪脫附試驗

一般等溫震盪吸附實驗是將溶質加入未受污染之土壤中求其吸附程度, 而本實驗則是利用 0.1 M HCl 及 0.01 M EDTA 為萃取劑將已吸附於土壤中之重金屬脫附出來, 以

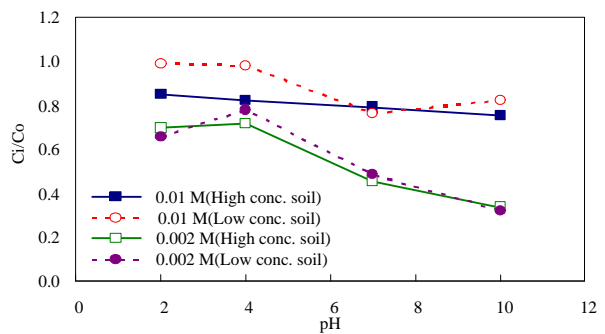


圖 4. pH 值對 EDTA 脫附鉛污染土壤之影響

獲取 0.1 M HCl 及 0.01 M EDTA 對於人工污染土壤之脫附模式。根據 0.1 M HCl 及 0.01 M EDTA 對土壤中重金屬 Pb 之等溫脫附實驗結果，若將達平衡時以 $1/C_e$ 對 $1/Q_e$ 作圖可求得 Langmuir 等溫脫附模式 (圖 5)；若以 $\ln C_e$ 對 $\ln Q_e$ 作圖則可得 Freundlich 等溫脫附模式 (圖 6)。由所求得之 0.1 M HCl 及 0.01M EDTA 對於人工污染土壤中重金屬 Pb 之 Langmuir 及 Freundlich 等溫脫附模式及線性回歸之 R^2 (表 3)，顯示 0.1 M HCl 及 0.01 M EDTA 對於土壤 Pb 之等溫脫附以 Freundlich 脫附模式之 R^2 較高。

圖 7 及圖 8 為 0.1 M HCl 及 0.01 M EDTA 對土壤中重金屬 Zn 之等溫脫附實驗，於達平衡時溶液中及土壤中之濃度變化情形。圖 7 為達平衡時以 $1/C_e$ 對 $1/Q_e$ 作圖所求得 Langmuir 等溫脫附模式，圖 8 則以 $\ln C_e$ 對 $\ln Q_e$ 作圖所得

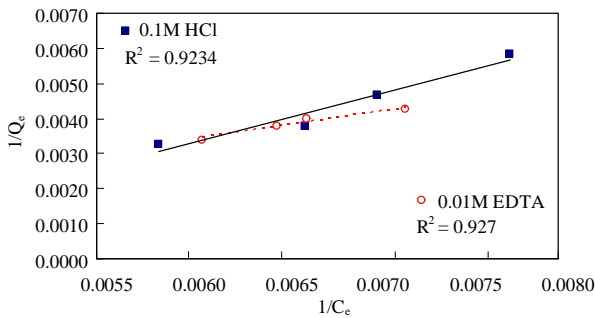


圖 5. 土壤中鉛之 Langmuir 模式

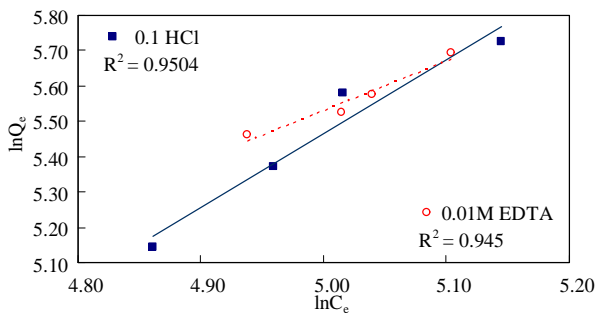


圖 6. 土壤中鉛之 Freundlich 模式

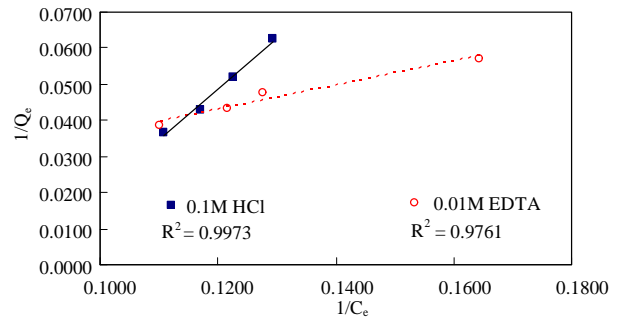


圖 7. 土壤中鋅之 Langmuir 模式

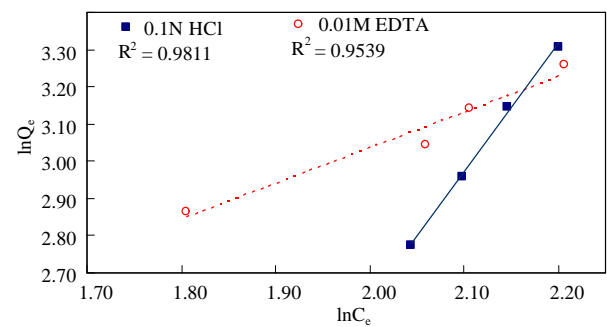


圖 8. 土壤中鋅之 Freundlich 模式

Freundlich 之等溫脫附模式，其 R^2 則列於表 3 所示，由此則顯示 0.1 M HCl 對土壤中 Zn 之等溫脫附以 Langmuir 脫附模式之 R^2 較高，但其差異性並不大，因此未來使用時應將此兩種模式視為皆適合模擬土壤重金屬鉛與鋅之等溫脫附行為。

四、結論與建議

1. 以 0.01 M EDTA 處理受重金屬污染土壤時，其對重金屬鉛的去除效率比 0.1 M 鹽酸為佳，且 EDTA 的施用濃度對萃取效率有明顯的影響，其處理效率隨 EDTA 使用量增加而有上升的趨勢。
2. 酸鹼值對於高濃度的 EDTA 處理重金屬土壤之效率影響不大，對鉛之脫附效率皆可維持在 80% 以上；但卻會造

表 3. 人工合成污染土壤中 Pb 與 Zn 之脫附模式

重金屬	萃取液	Langmuir	R^2	Freundlich	R^2
Pb	0.1M HCl	$Q_e = 0.72 * C_e / (1 - 0.0036 * C_e)$	0.923	$Q_e = 2.095 C_e^{0.4773}$	0.950
	0.01M EDTA	$Q_e = 1.23 * C_e / (1 - 0.0018 * C_e)$	0.927	$Q_e = 0.2492 C_e^{0.7226}$	0.945
Zn	0.1M HCl	$Q_e = 0.07 * C_e / (1 - 0.0853 * C_e)$	0.997	$Q_e = 0.0133 C_e^{0.29}$	0.981
	0.01M EDTA	$Q_e = 3.00 * C_e / (1 - 0.0093 * C_e)$	0.976	$Q_e = 3.04 C_e^{1.04}$	0.954

成低濃度 EDTA 處理重金屬土壤之效率隨著 pH 值增加而降低。

3. Freundlich 與 Langmuir 之等溫脫附模式；對重金屬鉛與鋅之脫附效率差異性並不大，因此未來使用時應將此兩種模式視為皆適合模擬土壤重金屬鉛與鋅之等溫脫附行為。
4. 土壤酸鹼值對於利用 EDTA 溶液處理重金屬污染土壤之效果具有相當之影響，因此建議在實際應用 EDTA 清洗土壤時，須先經調整土壤 pH 值至酸性範圍(pH 值約 4-5)之後再進行後續的處理。
5. 本研究以 Langmuir 及 Freundlich 數學模式模擬實驗結果，並獲得良好之判定係數 (R^2)，所獲致之迴歸方程式可做為未來現地土壤污染整治之萃取劑施用劑量、反應所需時間之參考，並可有效預測整治成效。
6. 重金屬於土壤中鍵結型態會受 pH 值、溫度、土壤性質等因素所影響，因此未來宜將此因素納入進一步探討。
7. 利用強酸淋洗受重金屬污染土壤雖可有效降低土壤中之重金屬，但也可能改變土壤之物理及化學性質（有機物及微量元素之流失等），因此整治復育技術之成功與否除了考慮經濟因素外，尚必須將萃取劑的種類及濃度列入考量。

誌謝

本研究感謝行政院國家科學委員會提供部分研究經費（計畫名稱：受重金屬污染土壤之脫附效率研究；NSC 93-2815-C-212-006-E），使本研究順利完成。

參考文獻

1. 行政院環境保護署，土壤與地下水污染整治網。URL：
<http://ww2.epa.gov.tw/SoilGW/index.asp>
2. 吉優工程顧問公司（民 89），彰化縣東西二圳重金屬土壤污染整治計劃，期末報告，彰化縣環保局。
3. 郭文陽（民 89），酸萃取、淋洗受重金屬污染土壤之研

究，國立台北科技大學土木與防災研究所碩士論文。

4. 陳育民（民 88），重金屬污染土壤利用鹽酸及檸檬酸之改良，國立中興大學土壤環境科學系碩士論文。
5. 賴俊成（民 90），混合酸淋洗處理重金屬污染土壤之研究，雲林科技大學環境與安全工程系碩士論文。
6. 顏士欽（民 93），評估以酸洗及化學萃取法去除土壤中重金屬之可行性及地力影響，屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文。
7. Chang, S. H., K. S. Wang, C. Y. Kuo, C. Y. Chang and C. T. Chou (2005) Remediation of metal-contaminated soil by an integrated soil washing-electrolysis process. *Journal of Soil and Sediment Contamination*, 14(6), 559-569.
8. Davis, A. P. and B. V. Hotha (1998) Washing of various lead compounds from a contaminated soil column. *Journal of Environmental Engineering*, 124, 1066-1075.
9. Doong, R. A., Y. W. Wu and W. G. Lei (1998) Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils. *Water Science Technology*, 37, 65-71.
10. Heil, D. M., Z. Samani, A. T. Hanson and B. Rudd (1999) Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies. *Water, Air, and Soil Pollution*, 113, 77-95.
11. Lin, C. W. (2002) Mapping soil lead and remediation needs in contaminated soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 24(1), 23-33.
12. Lin, C. W., J. Lian and H. H. Fang (2005) Soil lead immobilization using phosphate rock. *Water, Air, and Soil Pollution*, 161(1-4), 113-123.
13. Martin, T. A. and M. V. Ruby (2004) Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil. *Journal of Remediation*, 14, 35-53.
14. Neilson, J. W., J. F. Artiola and R. M. Maier (2003) Characterization of lead removal from contaminated soils by non-toxic soil-washing agents. *Journal of Environmental Quality*, 32, 899-908.

收件：95.01.09 修正：95.02.24 接受：95.04.20