

乙二胺四乙酸及其金属配合物在环境修复领域中的应用

唐小然 沈冉 鲁雅萌 李俊彦 刘梦棋 李奕萱 赵敏*
临沂大学,资源环境学院,山东省水土保持与环境保育重点实验室
DOI:10.12238/eep.v8i2.2543

[摘要] 乙二胺四乙酸(Ethylenediaminetetraacetic acid,EDTA)是具有强螯合特性的有机配体,能够与 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多种二价金属离子形成稳定的水溶性络合物。其独特的配位性能使EDTA及其金属配合物在工业制造、医疗诊断和科学研究等领域获得了广泛应用。本文系统阐述了EDTA的制备过程及其特性,重点综述了EDTA及其金属配合物在环境修复领域的应用进展,包括在土壤修复、水体净化、固体废弃物处理以及其他环境污染治理中的应用效果。尽管EDTA及其衍生物在环境修复中发挥重要作用,但其本身会对环境造成二次污染问题。因此,如何优化EDTA的使用效率同时降低其环境残留风险,将是该领域未来研究的重点方向。

[关键词] 乙二胺四乙酸; 螯合剂; 环境污染; 联合修复

中图分类号: X501 **文献标识码:** A

Application of ethylenediaminetetraacetic acid and its metal complexes in the field of environmental remediation

Xiaoran Tang Ran Shen Yameng Lu Junyan Li Mengqi Liu Yixuan Li Min Zhao*
Linyi University, School of Resources and Environment, Key Laboratory of Soil and Water Conservation and Environmental Protection in Shandong Province

[Abstract] Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) is an organic ligand with strong chelating properties, which can form stable water-soluble complexes with various divalent metal ions such as Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} . Its unique coordination properties have enabled EDTA and its metal complexes to be widely used in industrial manufacturing, medical diagnosis, and scientific research. In this paper, the preparation process and characteristics of EDTA are systematically described, and the application progress of EDTA and its metal complexes in the field of environmental remediation is reviewed, including the application effects of EDTA and its metal complexes in soil remediation, water purification, solid waste treatment and other environmental pollution control. Although EDTA and its derivatives play an important role in environmental remediation, they themselves will cause secondary pollution problems to the environment. Therefore, how to optimize the efficiency of EDTA while reducing its environmental residue risk will be the focus of future research in this field.

[Key words] ethylenediaminetetraacetic acid; chelating agents; Environmental pollution; Joint repair

工业化进程的加速推进导致环境污染问题日益严峻。工业活动排放的大量污染物持续进入土壤、水体和固体废弃物等环境介质,导致生境退化、生物多样性锐减,严重威胁区域生态安全和人类健康。因此,如何实现污染物的高效转化与去除及其关键影响因素研究,已成为环境修复领域的核心问题。

乙二胺四乙酸(Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)是高效的六齿螯合剂,其分子结构中包含四个羧基基团和两个氨基基团,可与多种重金属离子及放射性核素等污染物形成稳定的环状复合物。基于这一特性,EDTA及其金属配合物在提升土

壤和水体环境污染物的去除方面展现出显著效果。EDTA凭借其优异的螯合能力,在医药制剂、食品添加剂等行业也获得了广泛应用。然而,电镀、印染、选矿等工业过程中EDTA作为表面活性剂和络合剂的大量使用,由于其生物降解性差,且易与污染物形成可溶性络合物促进其迁移,导致严重的二次污染问题。本文阐述了EDTA的合成工艺及其结构特性,全面评述了EDTA及其金属配合物在土壤、水体、固体废物污染治理中的应用现状,并深入探讨了当前应用中存在的主要技术瓶颈和环境风险。

1 乙二胺四乙酸及其金属配合物的制备及特性

EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) 主要通过乙二胺、氯乙酸钠和氢氧化钠在碱性水相体系中加热回流制备而成。反应过程中, 乙二胺分子中的两个氨基分别与两分子氯乙酸发生双分子亲核取代反应, 生成四个羧甲基和氯化钠。反应完成后, 冷却液用浓盐酸酸化pH至2, EDTA以白色晶体析出。通过沉淀过滤收集产物, 经冷水反复洗涤, 干燥后获得EDTA酸产物。

EDTA独特的结构特征使其能够与金属离子形成多个配位键, 生成高度稳定的水溶性金属络合物。络合物的稳定性与络合常数呈正相关, 络合常数越大, 络合物越稳定, 络合物解离倾向越小。虽然EDTA与不同金属离子形成的螯合物稳定性存在显著差异, 但其络合常数普遍维持在较高水平, 有利于重金属有效态的迁移和生物可利用性^[1]。值得注意的是, EDTA在环境介质中表现出较强的化学惰性, 拥有较低的可生化降解性, 形成的金属螯合物能够抵抗常规水处理工艺的去除作用。因此, EDTA在环境修复中呈现出“双刃剑”效应: 一方面其优异的螯合性能可用于重金属污染治理, 另一方面会加剧重金属的迁移扩散和生态风险。

2 乙二胺四乙酸及其金属配合物在环境污染修复中的应用

2.1 土壤污染修复

土壤中的重金属离子可通过食物链、食物网在人体内富集, 对公众健康构成威胁。EDTA辅助的化学淋洗技术因其高效性、快速反应性和经济可行性, 已成为修复重金属污染土壤的重要选择。但该技术的环境风险不容忽视: EDTA会显著提高重金属的生物有效性, 促进其在环境介质中的迁移扩散, 造成地表径流、土壤渗透以及地下水污染等二次环境风险^[2]; EDTA在土壤中的降解动力学和残留特性与土壤关键参数呈现显著相关性^[3]。因此, 在实施EDTA化学淋洗时, 须综合考虑土壤特性和环境风险, 通过优化修复方案以降低潜在生态危害。

在实际土壤修复工程中, EDTA常与其他材料联合使用, 在提高修复效率的同时降低环境风险。研究表明: 草酸与EDTA的复合淋洗体系可使土壤砷和镉的洗脱效率达到80%和50%^[4]。在植物修复领域, EDTA通过螯合作用将土壤重金属转化为生物有效态, 增加了植物地上部重金属的积累量^[5]。更有研究开发了基于羧甲基壳聚糖的EDTA缓释系统, 通过调控载体厚度控制EDTA释放速率, 平衡重金属活化速率与植物吸收能力, 降低地下水污染风险^[6]。EDTA还可作为功能活化剂用于土壤改良: 将其与水溶性磷肥复配, 通过水肥一体化技术进行根区微灌系统施用, 提升土壤固定态磷的活化效率^[7]。

2.2 水体污染修复

城市化与工业化发展导致大量重金属、有机污染物排放至水体环境, 危害水生态安全和生命健康。EDTA可直接通过螯合作用与水体污染物形成稳定的水溶性络合物, 降低其生物有效性和环境迁移性。EDTA对重金属的提取效率要远高于天然有机酸等螯合剂, 且能够有效活化传统方法难以去除的残渣态重金属。EDTA分子中的羧基官能团可与底泥吸附态重金属离子发

生强配位作用, 通过改变重金属的赋存形态, 实现污染物的高效去除^[8]。

EDTA可通过材料改性和反应强化等途径间接提升水体污染修复效率。研究表明, EDTA-4Na通过N素的原位掺杂有效调控文冠果壳基生物炭的 π 电子网络结构, 提高了对水体中苯酚的吸附性能^[9]。在材料改性方面, EDTA改性的磁性壳聚糖增强了 Mn^{2+} 的吸附量, 在含锰废水处理中表现出良好的应用前景^[10]。EDTA萃取法可高效分离生物膜胞外聚合物中的重要组分, 利于解析生物膜在水体污染修复中的作用机理^[11]。EDTA络合滴定法能够监测水体总硬度, 可准确评估高锰酸盐指数水体的污染程度^[12]。这些创新应用拓展了EDTA在水环境治理中的技术路径。

2.3 固体废弃物污染修复

冶金、化工等第二产业的快速发展导致工业固体废弃物的产生量逐年增加。但受高效转化技术的限制, 我国对工业固废的资源化利用率显著低于发达国家水平。研究发现, EDTA类螯合剂在固废资源化领域展现出独特优势: EDTA通过螯合作用可显著提高钢渣中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的溶出效率, 加速钢渣的湿法碳化过程^[13]; 在常压、低 CO_2 浓度条件下, 添加EDTA-2Na/4Na的钢渣砌块可形成纳米级方解石, 有效填充材料孔隙, 提升砌块的碳化强度和固碳率^[14]。这些发现为工业固废的高值化利用提供了新的技术路径。

电镀污泥作为典型的危险废物, 具有成分复杂、稳定性差及潜在迁移性强等特点。通过EDTA-柠檬酸复合淋洗剂耦合电化学生成技术, 可实现电镀污泥中铜的选择性回收^[15]; 通过构建EDTA-2Na强化水解体系, 结合多因子响应面优化, 可显著提高污水处理厂污泥中磷的转化释放效率^[16]。

垃圾焚烧飞灰作为城市固体废物焚烧处理的副产物, 其粒径小、比表面积大、可浸出态重金属含量高, 被列为危险废物。研究表明: 针对江西某垃圾焚烧厂飞灰的处理难题, EDTA基处理技术可使飞灰中Cr、Pb、Zn等重金属的浸出效果显著低于危险废物鉴别标准限值^[17]。通过机械球磨强化EDTA与飞灰重金属的络合反应, 配合硫化钠沉淀法, 可实现Pb、Zn等有害金属的同步回收^[18]。这些技术体系为危险废物的无害化与资源化处理提供了创新解决方案。

2.4 其他环境污染修复

CO_2 、 CH_4 等温室气体排放导致的全球变暖已成为重大环境问题, 温室气体的减排对减缓温室效应显得尤为重要。通过精确调控Ni组分与EDTA配位比制备的Ni15-AC-E3催化剂, 在 CH_4 - CO_2 重整反应中表现出卓越性能。EDTA修饰通过增加催化剂表面碱性位点密度, 强化了气体吸附与活化能力。该研究为设计高效、稳定的非贵金属温室气体转化催化剂提供了新思路, 对实现“双碳”目标意义重大^[19]。

氮氧化物(NO_x)是导致大气污染的主要原因之一。EDTA-Fe(II)络合物因其独特的配位特性, 在同步脱硝工艺技术领域展现出显著优势。通过开发络合吸收-还原集成系统, 利用EDTA-Fe(II)作为络合吸收剂, 提高了 NO_x 的气液传质系数和络合容量,

实现NO_x的高效去除^[20]。该技术虽存在药剂消耗量大、易降解、反应条件高等工程化瓶颈,但其优异的脱硝性能为工业烟气治理提供了新思路。

3 总结与展望

EDTA及其金属配合物凭借其优异的螯合能力在环境修复领域发挥着关键作用。但实际应用效果常受环境参数和污染物性质等因素制约。采用多技术协同修复策略,如EDTA-超积累植物联合修复、EDTA耦合渗透反应墙等技术在提高环境污染修复方面展现出显著优势。值得关注的是,EDTA在环境中的持久性可能导致二次污染风险,因此,开发新型可生物降解的螯合剂显得尤为重要。未来研究应着重于量化EDTA的环境行为与生态风险,开发兼具高效修复与环境友好性的新型螯合剂,同时优化多技术协同修复体系。通过材料创新与技术集成,最终实现环境修复的“高效性”与“可持续性”目标。

[支持项目]

临沂大学大学生创新创业训练计划项目(X202410452404)。

[参考文献]

[1] Nowack B, Schulin R, Robinson B H. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction[J]. Environment al Science & Technology,2006,40:5225-5232.

[2] 周建利,吴启堂,卫泽斌,等.套种条件下混合螯合剂对污染土壤Cd淋滤行为的影响[J].环境科学,2011,(11):3440-3447.

[3] 郭晓方,卫泽斌,吴启堂.乙二胺四乙酸在重金属污染土壤修复过程的降解及残留[J].农业工程学报,2015,(31):272-278.

[4] 郭军康,李艳萍,李永涛,等.采用草酸和EDTA去除农田土壤中砷和镉污染[J].环境工程,2019,(37):70-75.

[5] 李永华,杨林生,姬艳芳,等.铅锌矿区土壤-植物系统中植物吸收铅的研究[J].环境科学,2008,(29):196-201.

[6] 章绍康,王光辉,吴静琳,等.新型缓释EDTA对土壤铅镉释放的影响[J].有色金属(冶炼部分),2024,(4):170-177.

[7] 丁佳惠,王祺,樊秉乾,等.乙二胺四乙酸和柠檬酸活化石灰性土壤磷素的潜力评估[J].植物营养与肥料学报,2020,(26):362-369.

[8] 孜尔叶克·尼牙孜汗,邹航,成格力,等.螯合剂对矿山水体底泥中重金属提取效率研究[J].金属矿山,2023,11:124-129.

[9] 宋世方,王雪莉,王东辉,等.响应曲面法优化EDTA-4Na改性文冠果壳基生物炭去除水体中苯酚研究[J].化学研究与应用,2024,36:2017-2028.

[10] 胡容,陈昱坤,秦齐刚,等.EDTA对磁性壳聚糖的改性及对Mn²⁺的吸附性研究[J].石油与天然气化工,2022,51:138-144.

[11] 康春莉,董德明,李忠华,等.EDTA萃取法分离自然水体中生物膜胞外聚合物[J].东北师大学报(自然科学版),2003,(35):120-122.

[12] 刘美芹,秦德玉.掩蔽剂对不同浓度高锰水体中锰的掩蔽效果及水体总硬度测定的结果影响分析[J].质量与安全检验检测,2021,(31):80-82.

[13] Yand S, Mo LW, Deng M. Effects of ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) on the accelerated carbonation and properties of artificial steel slag aggregates[J]. Cement and Concrete Composites,2021,118:103948.

[14] 顾磊,邓加鑫,袁慧慧,等.乙二胺四乙酸及其钠盐对钢渣砌块碳化性能的影响[J].绿色建筑,2024,(05):140-145.

[15] 邓迪.EDTA混合柠檬酸浸出及电沉积选择性回收电镀污泥中铜的研究[D].南昌航空大学,2023.

[16] 史可,徐志婧,李瑶.EDTA-2Na添加提高污泥热水解磷的回收效率和鸟粪石纯度[J].环境科学学报,2020,(40):554-562.

[17] 邓绍杰.EDTA和柠檬酸水洗脱除垃圾焚烧飞灰中重金属[D].华东交通大学,2024.

[18] 曾洁,邹威亮,陈欣宇,等.基于硫化钠的垃圾焚烧飞灰EDTA提取液中重金属回收试验研究[J].化工矿物与加工,2024,(53):42-49.

[19] 胡子沁.EDTA辅助合成活性炭负载镍纳米颗粒催化剂减排温室气体的研究[D].武汉科技大学,2023.

[20] 陈佳琦,王建芳,钱飞跃,等.电子供体对Fe(II)EDTA络合NO_x产物还原的影响研究进展[J].环境科学与技术,2022,(45):118-125.

作者简介:

唐小然(2004--),女,汉族,山东省莒南县人,本科。

沈冉(2004--),女,汉族,山东省新泰市人,本科。

鲁雅萌(2004--),女,汉族,山东省即墨区人,本科。

李俊彦(2004--),女,汉族,山东省龙口市人,本科。

刘梦棋(2004--),女,汉族,山东省罗庄区人,本科。

李奕莹(2004--),女,山东省费县人,本科。

*通讯作者:

赵敏(1971--),女,汉族,山东临沂人,教授,研究方向:环境污染治理。