

# 不同淋洗剂和淋洗条件下重金属污染土壤淋洗修复研究进展

孙 涛<sup>1,2</sup>, 陆扣萍<sup>1,2</sup>, 王海龙<sup>1,2</sup>

(1. 浙江农林大学 浙江省森林生态系统碳循环与固碳减排重点实验室, 浙江 临安 311300; 2. 浙江农林大学 环境与资源学院, 浙江 临安 311300)

**摘要:** 土壤淋洗修复技术作为一种快速有效的污染土壤治理技术越来越受到重视, 其适用于受高浓度重金属污染的土壤。着重阐述了近年来不同淋洗剂以及淋洗条件对重金属污染土壤的修复效果, 并综述了不同淋洗剂对不同形态重金属淋洗效果, 讨论了淋出液的处理及淋洗剂的回收, 同时介绍了国内外重金属污染土壤淋洗修复工程实践。指出在众多淋洗剂中以天然有机酸因低生态毒性和高降解性而最具有研究前景。应综合考虑各影响因素, 选择最优条件达到最好的修复效果, 而在选择淋洗剂时, 也应考虑其本身的生物降解性和生态毒性。无论哪种淋洗剂, 均以可交换态和碳酸盐结合态形式存在的重金属容易被淋出, 而相对稳定的残渣态较难去除。本文最后提出了研究中存在的问题, 并展望了今后淋洗技术的研究方向, 旨在为研究重金属污染土壤修复技术提供理论依据。

表 4 参 70

**关键词:** 土壤学; 重金属污染; 土壤修复; 综述; 土壤淋洗技术; 土壤污染; 生物有效性

**中图分类号:** X53; S158      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2095-0756(2015)01-0140-10

## Advance in washing technology for remediation of heavy metal contaminated soils: effects of eluants and washing conditions

SUN Tao<sup>1,2</sup>, LU Kouping<sup>1,2</sup>, WANG Hailong<sup>1,2</sup>

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Carbon Cycling in Forest Ecosystems and Carbon Sequestration, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. School of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** As an effective technology for rapid remediation of soils highly contaminated with heavy metals, soil washing has increasingly received attention in recent years. This paper provides an overview on recent advances in research on the efficacy of various eluants and washing conditions associated with the washing technology for remediation of soils contaminated with heavy metals. Effect of eluants on washing efficiency of various fractions of heavy metals in soils, and the treatment and reuse of the spent washing solutions were discussed. How to treat and recycle waste washing solutions after soil being washed was discussed as well. Among the eluants applied in the global remediation practices, natural organic acids have been recognized as the most promising chemicals for soil washing, because of their low ecotoxicity and high biodegradability which have been considered as important criteria for eluants selection. Regardless of the eluant type, heavy metals in exchangeable and carbonate fraction are most likely to be removed, whereas those in residual fraction are relatively stable and difficult to be removed with soil washing. Directions for further research were also proposed to advance soil washing technology. [Ch, 4 tab. 70 ref.]

**Key words:** soil science; heavy metal contamination; soil remediation; review; soil washing; soil contamination;

收稿日期: 2014-03-19; 修回日期: 2014-06-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41271337); 浙江农林大学科研发展基金(人才引进)项目(2010FR097)

作者简介: 孙涛, 从事土壤生态环境修复研究。E-mail: st3035538@126.com。通信作者: 王海龙, 教授, 博士, 博士生导师, 从事土壤污染修复等研究。E-mail: nzhailongwang@gmail.com

bioavailability

土壤重金属污染已成为中国农业可持续发展的问题之一。中国农业部对污灌区的调查显示,在约 140 万  $\text{hm}^2$  的污灌区中,有 64.8% 的土地遭受重金属污染,其中轻度污染面积占 46.7%,中度污染面积占 9.7%,严重污染面积占 8.4%<sup>[1]</sup>。目前,中国耕地土壤重金属污染发生的概率为 16.7%,受污染的土壤约 2 000 万  $\text{hm}^2$ ,占耕地总面积的 1/6 左右<sup>[2]</sup>。土壤中重金属污染元素主要包括汞(Hg),镉(Cd),铅(Pb),铬(Cr),锌(Zn),铜(Cu)和镍(Ni)以及类金属砷(As)<sup>[3]</sup>。据统计,过去 50 多年里,全球大约有 2.2 万 t 的镉,93.9 万 t 的铜,78.3 万 t 的铅和 135.0 万 t 的锌排放到环境中<sup>[4]</sup>,其中部分进入土壤,使部分地区的土壤遭致污染。重金属主要来源于污灌、化肥农药的大量使用、电镀和染料厂的“三废”、城市垃圾和大气沉降物等<sup>[5-7]</sup>。重金属进入土壤后,不能被微生物降解,只能发生迁移和转化等,其污染具有隐蔽性、长期性和不可逆性的特点<sup>[8-9]</sup>。它们一方面污染地下水和空气,影响作物和生物生长,并通过食物链危害人体健康和生命;另一方面由于大多数重金属在土壤中相对稳定,影响土壤理化性质和微生物群落结构,从而破坏正常的土壤生态结构和功能<sup>[10-12]</sup>。如何修复重金属污染土壤,降低重金属污染带来的危害,已成为农业环保领域的重要研究内容。土壤中重金属的治理主要基于 2 种策略:一是将重金属从土壤中去;二是改变重金属在土壤中的存在形态,使其固定从而降低其活性和在环境中的迁移性<sup>[13]</sup>。目前,重金属污染土壤修复方法主要有工程技术(包括客土法、换土法和深耕翻土法),物理化学法(包括电动法、电热法和淋洗法),稳定固化法和生物修复法(包括植物修复和微生物修复)等<sup>[14-17]</sup>。每种方法都具有一些优点和缺点。比如客换土法对污染严重、面积小的土壤修复效果明显,但是工程量高,费用高;稳定固化法修复时间短,操作简便,但是只是改变重金属在土壤中的存在形态,重金属仍持留在土壤中;生物修复法可操作性强,不破坏土壤理化性质,不引起二次污染,但是修复周期性长,高浓度污染土壤效果较差<sup>[18]</sup>。相对而言,土壤淋洗修复技术工艺简单,修复效果稳定、彻底,周期短,并且对高浓度污染土壤的修复效率高,越来越受到重视<sup>[19]</sup>。因此,本文针对重金属污染现状,对淋洗修复技术的研究现状和发展趋势加以综述,为今后我们研究和控制土壤污染问题提供科学依据。

## 1 淋洗技术修复重金属污染土壤的研究

土壤淋洗可分为原位淋洗和异位淋洗<sup>[20]</sup>。淋洗作用机制在于利用淋洗液或化学助剂与土壤中的污染物结合,并通过淋洗液的解吸、螯合、溶解或固定等化学作用,达到修复污染土壤的目的<sup>[21]</sup>。土壤淋洗修复方法的关键在于寻找一种经济实用的淋洗剂,既能有效地去除各种形态的污染物,不会破坏土壤基本理化性质,又不会造成二次污染而污染环境<sup>[22]</sup>。一般来说,淋洗剂可分为无机溶液、螯合剂和表面活性剂 3 种<sup>[23]</sup>,但是也有气体<sup>[24]</sup>。

### 1.1 不同淋洗剂对重金属去除效果研究

不同淋洗剂对重金属污染土壤的去除效果见表 1。淋洗剂一般为具有离子交换、螯合和络合等作用的液体。Navarro 等<sup>[25]</sup>研究表明:水对很多重金属也有一定去除效果。莫良玉等<sup>[26]</sup>研究硝酸铵、磷酸二氢铵和草酸铵 3 种铵盐对锌和铅的去除效果。结果表明:无论 3 种淋洗剂的浓度如何,随着淋洗次数的增加,淋洗液中锌浓度下降,草酸铵随着浓度升高,下降幅度逐渐变小;淋洗液中的铅浓度随淋洗剂浓度及淋洗次数的增加而增加。其中,草酸铵处理的增加较大。Yang 等<sup>[27]</sup>研究了乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)对镉、铜、锌和铅污染土壤的修复效果,表明当 EDDS 的酸碱度为 pH 5.5 时,能够去除 52% 的镉,66% 的铜,64% 的锌和 48% 的铅。赵娜等<sup>[28]</sup>研究了乙二胺四乙酸(EDTA)和 EDDS 等 2 种螯合剂对镉和铅的去除效果,显示 EDTA 和 EDDS 对镉均具有良好的去除效果,去除率分别可达 82% 和 46%。并且在 5~30  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,同一浓度下,对于铅的去除效果,EDDS 要高于 EDTA。李丹丹等<sup>[29]</sup>采用土柱间歇式淋洗的方法,研究柠檬酸对土壤中总铬和主要污染物铬(VI)的去除效果,表明当淋洗量达到 5.4 个孔隙体积时,土壤总铬去除率为 29%,铬(VI)的去除率达 51%。Torres 等<sup>[30]</sup>研究 Texapon N-40, Tween80 和 Polafix CAPB 等 3 种表面活性剂对铜、镍、锌、镉和砷的去除效果,表明 3 种表面活性剂对重金属污染土壤均有良好的修复效果。Maity 等<sup>[31]</sup>研究皂素对铜、铅和锌污染土壤的修复效果,显示在酸性条件下,皂素可以去除 95% 的铜,98% 的铅和 56% 的锌。

表 1 不同淋洗剂对不同重金属污染类型土壤的修复效果

Table 1 Study on remediation effects of different eluants on soils contaminated with heavy metals

| 淋洗剂                                 | 重金属污染类型   | 修复效果                                                                                                                | 参考文献 |
|-------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 硝酸铵、磷酸二氢铵、草酸铵                       | 锌、铅       | 随着淋洗次数的增加，淋洗液中锌浓度下降，草酸铵随着浓度升高，下降幅度逐渐变小；淋洗液中的铅浓度随淋洗剂浓度及淋洗次数的增加而增加。其中，草酸铵处理的增加较大。                                     | [26] |
| EDDS                                | 镉、铜、锌、铅   | EDDS 在 pH 5.5 的条件下，对镉、铜、锌、铅去除率最高，分别为 52%，66%，64%，48%。                                                               | [27] |
| EDTA, EDDS                          | 镉、铅       | EDTA 和 EDDS 对镉的最高去除率分别为 82%和 46%；在 5~30 mmol·L <sup>-1</sup> 范围内，同一浓度下，对于铅的去除效果，EDDS 要高于 EDTA。                      | [28] |
| 柠檬酸                                 | 铬         | 当淋洗量达到 5.4 个孔隙体积时，土壤总铬去除率为 29%，且土壤中主要污染物铬(VI)的去除率达到 51%。                                                            | [29] |
| Texapon N-40, Tween80, Polafix CAPB | 铜、镍、锌、镉、砷 | Texapon N-40 对铜、镍、锌的去除率分别为 83%，82%和 86%，Tween80 对镉、锌、铜的去除率分别为 86%，85%和 81%，Polafix CAPB 对镍、锌、砷的淋出率分别为 79%，83%和 49%。 | [30] |
| 皂素                                  | 铜、铅、锌     | 在酸性(pH 4.0)条件下，对铜、铅、锌的最高去除率分别可达 95%，98%和 56%。                                                                       | [31] |

目前，在诸多重金属中，对镉、铜、锌和铅等 4 种重金属研究最多，尤其是镉和铅。研究表明：同一种淋洗剂对不同土壤中重金属去除效果不同，这可能是由于不同土壤的性质、污染状态和重金属在土壤中共存的形态不同。淋洗修复技术适用于各种重金属污染类型的土壤，各种淋洗剂对土壤中重金属均具有较好的去除效果。由于不同淋洗剂具有不同的化学性质，存在一些缺点和局限性，无机溶液会引起土壤 pH 值的改变及土壤肥力的下降，并且不易再生利用；人工螯合剂和人工合成表面活性剂价格昂贵，生物降解性差，容易造成二次污染；天然有机酸和生物表面活性剂易被生物降解，但是生物表面活性剂产量低，因此，天然有机酸最具有发展前景。然而至今还没有一种淋洗剂能同时对所有重金属有较好的去除效果。

### 1.2 重金属污染土壤最优淋洗条件的研究

无论原位淋洗和异位淋洗，实际研究中都会考虑到淋洗剂种类、浓度、pH 值和用量对其淋洗重金属污染土壤的效果。而异位淋洗，特别是振荡淋洗，影响因素还包括淋洗时间和固液比等。不同研究有不同的结果(表 2)。Moon 等<sup>[32]</sup>研究多种无机酸和碱对锌污染土壤的淋洗效果，表明 2 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸去除效果最好，淋洗时间和固液比的变化对去除效果的影响不明显。朱光旭等<sup>[33]</sup>和 Hasegawa 等<sup>[34]</sup>研究均显示几种淋洗剂中以 EDTA 效果最好。可是两者最优条件不同，前者为浓度 0.1 mol·L<sup>-1</sup>，固液比 1:6，淋洗时间 3 h，淋洗次数 2 次。后者浓度 0.01 mol·L<sup>-1</sup>，pH 7.0，固液比 1:50 和流速 0.2 mL·min<sup>-1</sup>。Li 等<sup>[35]</sup>研究 para-sulphonato-thiacalix(4)arene (STC(4)A)，EDTA，柠檬酸和草酸对镉的去除效果，显示 STC(4)A 浓度为 1.25 mmol·L<sup>-1</sup>，pH 7.0，与镉摩尔比 2.5:1，淋洗时间 8 h 为最优淋洗条件。易龙生等<sup>[36]</sup>研究 3 种有机酸不同条件对重金属污染土壤淋洗效果，显示草酸淋洗效果最差，并且 0.6 mol·L<sup>-1</sup> 的柠檬酸和酒石酸，淋洗 8 h 效果最好；另外，还指出固液比对淋洗效果影响不大。

在最优条件优化研究中，以螯合剂特别是天然有机酸研究较多，原因可能为天然有机酸具有经济、高生物降解性和良好的修复效果等优点。而在天然有机酸的研究中，以柠檬酸、草酸和酒石酸居多，并且不同研究间会出现相反的结果。增加淋洗剂用量的同时，往往会被镁离子(Mg<sup>2+</sup>)，铜离子(Cu<sup>2+</sup>)和矿物成分等消耗一部分，因此，增高淋洗剂的浓度，反而会出现重金属的去除率降低的情况。许多研究在讨论淋洗时间对多种重金属复合污染土壤修复效果的影响时，均发现铅存在滞后现象，可能是由于铅的移动能力较小和土壤对铅会产生专性吸附。

诸多影响修复效果的因素之间具有一定的联系，淋洗次数反应了土水比的变化，不同的土水比和浓度在一定程度上都反应了物质摩尔数和土壤用量的不同比值，而淋洗剂与污染土壤之间的反应时间是影响淋洗效率的重要因素。因此，在淋洗剂浓度、pH 值和土水比等因素固定不变时，要实现高去除率，

表 2 重金属污染土壤最优淋洗条件

Table 2 Optimal washing conditions for soils contaminated with heavy metals

| 淋洗剂                                                    | 重金属污染类型 | 最优条件和修复效果                                                                                                                            | 参考文献 |
|--------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、酒石酸、草酸、氢氧化钠                                | 锌       | 对锌去除效果盐酸>硝酸>硫酸>磷酸>酒石酸 >草酸>氢氧化钠，以 2 mol·L <sup>-1</sup> 盐酸淋洗效果最好，锌的去除率达到 92%，淋洗时间从 1 h 增加到 2 h 和固液比 1:10 减少到 1:20 去除效果变化不明显。          | [32] |
| 蒸馏水、草酸、柠檬酸、乙酸、硝酸、EDTA                                  | 镉、铅     | 几种淋洗剂中，EDTA 对镉和铅去除效果最好，草酸和乙酸效果较差，当 EDTA 浓度为 0.1 mol·L <sup>-1</sup> ，固液比为 1:6，淋洗时间为 3 h，淋洗次数为 2 次时对镉和铅去除效果最好。                        | [33] |
| NTA，EDTA，DTPA                                          | 镉、铅、铬、砷 | EDTA 对重金属去除效果最好，当浓度 0.01 mol·L <sup>-1</sup> ，pH 值 7，固液比 1:50 和流速 0.2 mL·min <sup>-1</sup> 时达到最佳淋洗效果。                                | [34] |
| Para-sulphonato-thiacalix(4)arene(STC(4)A)，EDTA，柠檬酸，草酸 | 镉       | 对镉去除效果 STC(4)A>EDTA>柠檬酸>草酸；当 STC(4)A 浓度为 1.25 mmol·L <sup>-1</sup> ，pH 7.0，与镉摩尔比 2.5:1，淋洗时间 8 h 时为最佳淋洗条件，可以去除 96%的镉。                 | [35] |
| 柠檬酸、酒石酸、草酸                                             | 镉、铜、锌、铅 | 对重金属淋洗效果：柠檬酸>酒石酸>草酸，柠檬酸和酒石酸浓度 0.6 mol·L <sup>-1</sup> ，淋洗时间为 8 h 为最佳条件，对 4 种重金属去除率分别为 46%，36%，34%，46%和 55%，45%，41%，49%，固液比对淋洗效果影响不大。 | [36] |

需要足够长的反应时间。另外，在选择淋洗剂时，也需要考虑淋洗剂的降解性和生物毒性。

1.3 重金属有效性的研究

关于土壤重金属污染的环境质量评价指标，国内外学者已经作了大量的工作，曾提出了土壤重金属的总量、有效量等标准<sup>[37]</sup>。土壤重金属的总量指标难以反映重金属的生物有效性，评价土壤重金属污染水平不够准确<sup>[38]</sup>。重金属的有效量指标能够反映一定的生物有效性，其决定了重金属的生物毒性<sup>[39]</sup>。因此，研究重金属的生物有效性对于修复重金属污染土壤是十分重要的。

重金属有效态的提取剂可以是酸，是无机盐，也可以是螯合剂(表 3)。Jelusic 等<sup>[40]</sup>以乙酸钠为提取剂，研究 EDTA 对有效态镉、锌、铅的去除效果，表明超过 88%的有效态镉、铅和 71%的锌被淋出。Yang 等<sup>[41]</sup>以 DTPA 为提取剂，盐酸和 Na<sub>2</sub>EDTA 对镉和铅有效性的研究表明：盐酸对有效态镉的去除率为 50%；Na<sub>2</sub>EDTA 对有效态镉和铅的去除率分别为 78%和 43%，两者复合淋洗时的效果最好，可去除 87%的有效态镉和 73%的有效态铅。Yang 等<sup>[42]</sup>以氯化钙为提取剂，研究结果显示：添加 EDDS 能明显降低土壤中有效态铜的含量。郭晓方等<sup>[43]</sup>以硝酸铵为提取剂，柠檬酸、Na<sub>2</sub>EDTA 和氯化钾复合淋洗污染土壤，表明东南景天 *Sedum alfredii* 生物量显著提高，土壤中有效态铜、镉、锌和铅显著性降低。

目前，关于重金属有效性的研究往往只是研究污染土壤中有效态重金属的含量，很少涉及到与植物

表 3 不同淋洗剂对土壤中重金属有效性影响

Table 3 Effect of different eluants on the availability of heavy metals in soils

| 淋洗剂                           | 重金属污染类型 | 有效态提取剂 | 修复效果                                                                                                   | 参考文献 |
|-------------------------------|---------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| EDTA                          | 镉、锌、铅   | 乙酸钠    | 经 EDTA 淋洗后，有超过 88%的有效态镉和铅被淋出，有效态锌下降了 71%。                                                              | [40] |
| 盐酸，Na <sub>2</sub> EDTA       | 镉、铅     | DTPA   | 盐酸可去除 50%的有效态镉；Na <sub>2</sub> EDTA 可去除 78%的有效态镉和 43%的有效态铅，而两者复合淋洗剂对有效态镉和铅的去除率可达 87%和 73%。             | [41] |
| EDDS                          | 铜       | 氯化钙    | 添加 EDDS 后，种植菊花 <i>Chrysanthemum morifolium</i> 和黑麦草 <i>Lolium perenne</i> 28 d 后土壤中有效态铜分别降低了 82%和 68%。 | [42] |
| 柠檬酸+Na <sub>2</sub> EDTA +氯化钾 | 铜、镉、锌、铅 | 硝酸铵    | 经过 pH 值调节后的混合螯合剂淋洗土壤，东南景天 <i>Sedum alfredii</i> 生物量显著提高，有效态铜、镉、锌、铅显著低于原混合螯合剂和对照处理(蒸馏水)。                | [43] |

吸收。通常，此两者之间的相关性可以决定提取剂的选择。淋洗剂淋洗重金属污染土壤时，可以看做是活化重金属的一个过程。有效态提取物有 DTPA，氯化钙，硝酸铵，Na<sub>2</sub>EDTA，盐酸和乙酸等。不同的提取剂的提取效果不同。因此，选择正确的提取剂也是至关重要的。土壤 pH 值会影响提取效果，而各提取剂均为酸性或是中性。因此，此 6 种重金属有效态提取剂适合中性或者是偏酸性土壤。

1.4 重金属形态分析研究

研究发现<sup>[44-48]</sup>，土壤中重金属的生物活性与环境效应不仅与其总量有关，更取决于其化学形态。重金属的不同形态产生不同的活性和生态毒性，直接影响到重金属迁移和在自然界的循环<sup>[49]</sup>。重金属在土壤中的形态质量分数及其比例是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素<sup>[50]</sup>。重金属形态的研究能揭示重金属在土壤中的存在状态、迁移转化规律、生物有效性、毒性和环境效应等，从而预测重金属的变化趋势和环境风险<sup>[39]</sup>。

目前，重金属形态分级方法应用最广泛的有 Tessier 连续提取法、BCR 三步提取法和 Sposito 顺序提取法。Tessier 连续提取法将重金属分为 5 种形态：可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态<sup>[51]</sup>；BCR 三步提取法是在 Tessier 连续提取法的基础上提出的，将重金属形态分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态 4 种形态<sup>[52]</sup>；Sposito 顺序提取法把土壤中重金属分为 6 种形态，分别为交换态、吸附态、有机结合态、碳酸盐结合态、硫化物残渣态和残渣态<sup>[53]</sup>。在各形态中，可交换态和碳酸盐结合态重金属容易被淋洗出来，而铁锰氧化物结合态和残渣态不易被淋洗出来<sup>[54]</sup>。以水溶态存在的重金属通过水洗即可去除<sup>[55]</sup>；以可交换态存在的重金属可以通过盐溶液的离子交换去除，也可以用螯合剂通过螯合、络合作用进行去除<sup>[56]</sup>；以碳酸盐结合态存在的重金属可以用酸淋洗，而铁锰结合态、有机结合态和残渣态一般需用高浓度的酸溶液才可以去除<sup>[57]</sup>。

目前，关于重金属形态的研究已有很多(表 4)。Gusiatin 等<sup>[58]</sup>采用 BCR 分级方法，研究皂素对镉、铜、锌形态的影响，显示皂素对酸可提取态铜和锌的去除率最高，残渣态最低；对于镉，可氧化态的去除效果最差。Begum 等<sup>[59]</sup>等采用 BCR 法研究 6 种螯合剂淋洗前后的镉、铜、锌、铅、镍形态变化，表明 6 种螯合剂对酸可提取态去除率最高，可氧化态重金属淋洗前后变化不大。Udovic 等<sup>[60]</sup>采用 Tessier 法研究 EDTA 和盐酸对镉、锌和铅形态变化的影响，显示 EDTA 和盐酸均能有效去除以水溶态和可交换态形式存在的重金属，有机结合态和残渣态有所上升。Hartley 等<sup>[61]</sup>采用 Tessier 法研究腐殖质、EDDS 和谷氨酸二乙酸(GLDA)对重金属形态变化影响，表明 3 种淋洗剂均能有效去除以碳酸盐结合态形式存在的铜和以铁锰氧化物结合态形式存在的砷和铬；经淋洗后，可交换态的铜有所增加。刘霞等<sup>[62]</sup>采用

表 4 不同淋洗剂对土壤中重金属形态影响的研究

Table 4 Effect of different eluants on the fractions of heavy metals in soils

| 淋洗剂                                | 重金属污染类型   | 分级方法    | 修复效果                                                                                                           | 参考文献 |
|------------------------------------|-----------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 皂素                                 | 镉、铜、锌     | BCR     | 对铜和锌 2 种重金属在壤砂土、壤土和粉质黏土 3 种土壤类型中均为酸可提取态去除效果最高，残渣态效果最差；而对于镉，3 种土壤类型，都是可氧化态的去除率最低，但是在粉质黏土中，皂素对残渣态镉的去除率最高，可达 80%。 | [58] |
| EDTA, EDDS, IDSA, MGDA, GLDA, HIDS | 镉、铜、锌、铅、镍 | BCR     | 6 种螯合剂均能有效的去除镉、铜、锌、铅、镍等 5 种重金属的酸可提取态；经淋洗后，残渣态镉明显下降，其余重金属均略有上升；5 种重金属可氧化结合态淋洗前后变化不明显。                           | [59] |
| EDTA, 盐酸                           | 镉、锌、铅     | Tessier | EDTA 和盐酸均能有效去除水溶态和可交换态形式存在的重金属；经两者淋洗后，镉、锌和铅 3 等种重金属的水溶态、可交换态和碳酸盐结合态下降，铁锰氧化物结合态基本不变，而有机结合态和残渣态有所上升。             | [60] |
| 腐殖质, EDDS, GLDA                    | 铜、砷、铬     | Tessier | 3 种淋洗剂均能有效去除以碳酸盐结合态形式存在的铜和以铁锰氧化物结合态形式存在的砷和铬；经淋洗后，可交换态的铜有所增加。                                                   | [61] |
| EDTA, 柠檬酸, 二鼠李糖脂                   | 铜、铅       | Sposito | EDTA 主要去除碳酸盐结合态(铜: 69%), 柠檬酸和二鼠李糖脂主要去除交换态和吸附态(铜: 70%~92%, 铅: 60%~80%), 硫化物残渣态和残余态变化不大。                         | [62] |

Sposito 法研究 EDTA、柠檬酸和二鼠李糖脂对铜和铅形态变化的影响, 显示 EDTA 主要去除碳酸盐结合态的铜和铅, 柠檬酸和二鼠李糖脂主要去除交换态和吸附态的铜和铅。

不同形态的重金属在不同的土壤环境下的活性不同。重金属在土壤中存在的形态与土壤性质密切相关。可交换态重金属多吸附在腐殖质和黏土上, 易于转化; 碳酸盐结合态重金属对 pH 值最为敏感; 铁锰氧化物结合态在氧化还原电位降低时会被释放; 有机物结合态在强氧化条件下被释放; 残渣态最为稳定。各淋洗剂对残渣态形式存在的重金属去除效果不明显, 对可交换态和碳酸盐结合态的去除效果相对较好。淋洗剂中, 以 EDTA 研究相对较多, 对碳酸盐结合态去除效果最好, 并能去除部分铁锰氧化结合态和有机结合态, 其强螯合作用大大降低了重金属在土壤中的环境风险。

### 1.5 淋出液的处理

尽管土壤淋洗法具有长效性、易操作性和高渗透性等优点, 但是也存在 2 个主要缺点: 一是淋洗法需要消耗大量的水来配制淋洗液; 二是大量淋出液需要处理<sup>[63]</sup>。淋出液中富含重金属与淋洗剂的络合物, 如果没有得到妥善处理, 会对地下水存在污染风险。淋出液常用的处理措施有转移络合、离子交换和电化学法<sup>[18]</sup>。Kim 等<sup>[64]</sup>往 Pb-EDTA 淋出液中添加硫酸铁, 并且降低 pH 值, 使铁离子( $\text{Fe}^{3+}$ )置换出铅离子( $\text{Pb}^{2+}$ )而使  $\text{Pb}^{2+}$  形成硫酸铅沉淀, 然后提高 pH 值分离出  $\text{Fe}^{3+}$ , EDTA 同时又能循环使用, 降低成本。Zeng 等<sup>[65]</sup>通过添加硫化钠而与重金属形成难溶性硫化物沉淀。曾清如等<sup>[66]</sup>添加硫化钠分离 EDTA 淋出液中的镉、铜和铅, 添加氢氧化钙分离锌, 回收率高达 99%。此外, 在场地土壤淋洗修复过程中使用的淋洗剂和修复后残留于土壤中的淋洗剂也会对土壤环境生态系统造成潜在的风险。无机酸会直接导致土壤的酸化, 并且无法回收循环使用; 人工螯合剂中 EDTA 使用最为广泛, 但是对于植物来说, EDTA 本身对其具有一定的毒害作用, 并且生物降解性差, 残留在土壤中容易造成二次污染。有研究表明<sup>[67]</sup>: EDTA 在施用很长一段时间后, 甚至收获植物 1 a 后仍然起作用, 会引起重金属离子的下渗, 污染地下水。并且, EDTA 对重金属元素的络合作用具有非专一性, 在淋洗重金属的同时, 也会将植物所必须的钙和镁等营养元素淋出, 使土壤养分淋失量增加, 从而造成营养元素的缺失, 土壤肥力的下降。Wu 等<sup>[68]</sup>研究表明进入土壤的 EDTA 有 68% 与重金属结合, 其余则与其他元素结合。

### 1.6 应用实例

欧美国家已开展了大量的污染土壤淋洗修复工程, 目前已进入商业化运作阶段。位于美国俄勒冈州 Corvallis 地区的一个铬生产基地, 原位土壤淋洗修复技术和其他修复方法联合治理污染土壤和地下水。在实施治理工程前, 土壤中铬质量分数高达  $60 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 地下水中铬质量分数为  $19 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 污染土层深度达 5.5 m。此工程开始于 1985 年, 以清水为淋洗剂, 主要去除移动性和毒性较强的铬(VI)。具体措施包括: ①挖掘 1 100 t 土壤并移走处理; ②布置 23 口提取井和 12 口监测井; ③建造 2 条过滤沟; ④建设淋出液处理设施。2.5 a 后, 提取井中铬(VI)质量分数从  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  下降至  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[69]</sup>。美国新泽西州 Winlow 镇的污染土壤异位修复, 是世界上首次全方位采用土壤淋洗技术治理土壤的成功例子。污染土壤面积达  $4 \text{ hm}^2$ , 污染前为工业处理废物循环中心, 污染重金属为镉、铜、锌、铅、镍、铬、砷, 其中铜、镍和铬为主要污染物, 重金属质量分数均超过  $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{种}^{-1}$ 。在全方位土壤清洗系统(包括筛分、水力分离、空气浮选等)启动前, 先进行了可行性试验和小规模现场试验。经过清水淋洗后, 土壤中铜质量分数为  $110 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 镍质量分数为  $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 铬为  $73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[70]</sup>。

在中国, 淋洗修复污染土壤起步相对较晚, 现刚刚开始工程化。20 世纪六七十年代以来, 甘肃白银市四龙镇民勤村村民长期用受污染的河水浇灌土地, 导致部分耕地受重金属污染而弃耕。东大沟流域在 2009 年启动“城郊东大沟流域农田重金属污染治理示范工程”, 采用化学淋洗的方法分离污染土壤中的重金属, 把混合了化学试剂的土壤埋入淋洗池中, 使它们达到可耕种土地标准。

## 2 展望

淋洗修复技术可原位亦可异位, 具有很多的优点, 是一项很有前途的污染土壤修复技术, 并且已有实际工程应用。淋洗修复技术也存在一些问题: ①目前, 关于重金属污染土壤淋洗修复技术的研究多侧重于异位淋洗, 关于原位淋洗的研究鲜有报道。在选择淋洗剂时, 成本、效益和环境污染三者要综合考虑, 特别在场地修复中, 往往会有较多的淋洗剂吸附在土壤颗粒表面, 增加了淋洗剂的投入量和修复成

本。因此,物美价廉淋洗剂的开发应当成为今后研究的重心之一,但是修复后淋出液的处理和二次污染问题的研究也必需予以重视。②淋洗修复过程中,必然存在重金属吸附和解吸2种作用。异位淋洗过程中,淋洗剂种类、浓度、pH值、淋洗时间和固液比成为影响淋洗效果的主要因素,而原位修复过程固液比和淋洗时间较难控制,淋洗剂种类和淋洗剂浓度和用量成为主要因素。因此,综合考虑各影响因素,怎样以最少的用量和时间达到最好的效果应当着重考虑,选择最优的条件。③淋洗剂各有各的优点和缺点,提取重金属有效态时,如何正确选择合适淋洗剂的研究是十分重要的,不同提取剂对同一种土壤的提取效果不同。而有效态重金属对植物的影响最大。因此,可以多利用植物吸收来研究淋洗剂对土壤中重金属有效性的影响。④众多研究表明,尽管淋洗剂和分级方法的不同,都是以可交换态和碳酸盐结合态形式存在的重金属容易被淋出,而对较为稳定的残渣态去除效果不明显。因此,应当针对淋洗剂自身的性质,联合不同淋洗剂,以期达到更好的效果。

### 3 参考文献

- [1] 高晓宁. 土壤重金属污染现状及修复技术研究进展[J]. 现代农业科技, 2013(9): 229 – 231.  
GAO Xiaoning. Research advances on soil heavy metal pollution and remediation technology [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2013(9): 229 – 231.
- [2] 宋伟, 陈百明, 刘琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. 水土保持研究, 2013, 20(2): 293 – 298.  
SONG Wei, CHEN Baiming, LIU Lin. Soil heavy metal pollution of cultivated land in China [J]. *Res Soil Water Conserv*, 2013, 20(2): 293 – 298.
- [3] 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 等. 土壤中重金属污染现状及防治方法[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 79 – 84.  
ZHENG Xishen, LU Anhuai, GAO Xiang, *et al.* Contamination of heavy metals in soil present situation and method [J]. *Soil Environ Sci*, 2002, 11(1): 79 – 84.
- [4] SINGH O V, LABANA S, PANDEY G, *et al.* Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2003, 61(5/6): 405 – 412.
- [5] LI Xiaoyu, LIU Lijuan, WANG Yugang, *et al.* Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China [J]. *Geoderma*, 2013, 192(1): 50 – 58.
- [6] FANG Yong, SUN Xinyang, YANG Wenjian, *et al.* Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic and mercury in rice and edible mushrooms in China [J]. *Food Chem*, 2014, 147: 147 – 151.
- [7] WANG Shuailong, XU Xiangrong, SUN Yuxin, *et al.* Heavy metal pollution in coastal areas of south China: a review [J]. *Mar Pollut Bull*, 2013, 76(1/2): 7 – 15.
- [8] BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, THANGARAJAN R, *et al.* Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils-To mobilize or to immobilize? [J]. *J Hazard Mater*, 2014, 266: 141 – 166.
- [9] LI Zhiyuan, MA Zongwei, van der KUIJP T J, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 468/469: 843 – 853.
- [10] CHENG Zhongqi, LEE L, DAYAN S, *et al.* Speciation of heavy metals in garden soils: evidences from selective and sequential chemical leaching [J]. *J Soil Sediment*, 2011, 11(4): 628 – 638.
- [11] LIU Ping, ZHAO Haijun, WANG Lili, *et al.* Analysis of heavy metal sources for vegetable soils from Shandong Province, China [J]. *Agric Sci China*, 2011, 10(1): 109 – 119.
- [12] LIU Guannan, TAO Li, LIU Xinhui, *et al.* Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China [J]. *J Geochem Explor*, 2013, 132: 156 – 163.
- [13] 马铁铮, 马友华, 徐露露, 等. 农田土壤重金属污染的农业生态修复技术[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(5): 39 – 43.  
MA Tiezheng, MA Youhua, XU Lulu, *et al.* Agro-ecological remediation technologies on heavy metal contamination in cropland soils [J]. *J Agric Resour Environ*, 2013, 30(5): 39 – 43.
- [14] ALI H, KHAN E, SAJAD M A. Phytoremediation of heavy metals-concepts and applications [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 869 – 881.
- [15] NAIDU R. Recent advances in contaminated site remediation [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2013, 224(12): 1 – 12.
- [16] KOMÁREK M, VANĚK A, ETTLER V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using

- oxides: a review [J]. *Environ Pollut*, 2013, **172**: 9 – 22.
- [17] YAO Zhitong, LI Jinhui, XIE Henghua, *et al.* Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals [J]. *Proced Environ Sci*, 2012, **16**: 722 – 729.
- [18] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(3): 409 – 417.
- HUANG Yizong, HE Xiaowei, LEI Ming, *et al.* The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2013, **32**(3): 409 – 417.
- [19] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, *et al.* Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **152**(1): 1 – 31.
- [20] 李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, **30**(3): 596 – 602.
- LI Yushuang, HU Xiaojun, SUN Tieheng, *et al.* Soil washing/flushing of contaminated soil: a review [J]. *Chin J Ecol*, 2011, **30**(3): 596 – 602.
- [21] MULLIGAN C N, YONG R N, GIBBS B F. Surfactant enhanced remediation of contaminated soil: a review [J]. *Eng Geol*, 2001, **60**(1/4): 371 – 380.
- [22] 吕青松, 蒋煜峰, 杨帆, 等. 重金属污染土壤淋洗技术研究进展[J]. 甘肃农业科技, 2010(3): 33 – 37.
- LÜ Qingsong, JIANG Yufeng, YANG Fan, *et al.* Research progress on the flushing remediation of heavy metal contaminated soils [J]. *Gansu Agric Sci Technol*, 2010(3): 33 – 37.
- [23] 何岱, 周婷, 袁世斌, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 四川环境, 2010, **29**(5): 103 – 108.
- HE Dai, ZHOU Ting, YUAN Shibin, *et al.* Research progress of flushing technology in soil remediation [J]. *Sichuan Environ*, 2010, **29**(5): 103 – 108.
- [24] SLEEP B E, McCLURE P D. Removal of volatile and semi volatile organic contamination from soil by air and stream flushing [J]. *J Contam Hydrol*, 2001, **50**(1/2): 21 – 40.
- [25] NAVARRO A, MARTINEZ F. The use of soil flushing to remediate metal contamination in a smelting slag dumping area: column and pilot scale experiments [J]. *Eng Geol*, 2010, **115**(1/2): 16 – 27.
- [26] 莫良玉, 范稚莲, 陈海凤. 不同铵盐去除农田土壤重金属研究[J]. 西南农业学报, 2013, **26**(6): 2407 – 2411.
- MO Liangyu, FAN Zhilian, CHEN Haifeng. Effect of different ammonium salt on metal-contaminant removal from field soil [J]. *Southwest China J Agric Sci*, 2013, **26**(6): 2407 – 2411.
- [27] YANG Renxiu, LUO Chunling, ZHANG Gan, *et al.* Extraction of heavy metals from e-waste contaminated soils using EDDS [J]. *J Environ Sci*, 2012, **24**(11): 1985 – 1994.
- [28] 赵娜, 崔岩山, 付彧, 等. 乙二胺四乙酸(EDTA)和乙二胺二琥珀酸(EDDS)对污染土壤中 Cd、Pb 的浸提效果及其风险评估[J]. 环境化学, 2011, **30**(5): 958 – 963.
- ZHAO Na, CUI Yanshan, FU Yu, *et al.* Leaching of Cd and Pb from a contaminated soil with EDTA and EDDS: effectiveness and health risk assessment [J]. *Environ Chem*, 2011, **30**(5): 958 – 963.
- [29] 李丹丹, 郝秀珍, 周东美. 柠檬酸土柱淋洗法去除污染土壤中 Cr 的研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(10): 1999 – 2004.
- LI Dandan, HAO Xiuzhen, ZHOU Dongmei. Column leaching of chromium from a contaminated soil using citric acid [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2013, **32**(10): 1999 – 2004.
- [30] TORRES L G, LOPEA R B, BELTRAN M. Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing [J]. *Phys Chem Earth Part A/B/C*, 2012, **37/39**: 30 – 36.
- [31] MAITY J P, HUANG Y M, HSU C M, *et al.* Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and a soil washing process from contaminated industrial soils using soapberry-derived saponin: a comparative effectiveness assessment [J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(10): 1286 – 1293.
- [32] MOON D H, LEE J R, WAZNE M, *et al.* Assessment of soil washing for Zn contaminated soils using various washing solutions [J]. *J Ind Eng Chem*, 2012, **18**(2): 822 – 825.
- [33] 朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 等. 淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3690 – 3696.
- ZHU Guangxu, GUO Qingjun, YANG Junxing, *et al.* Research on the effect and technique of remediation for multi-metal contaminated tailing soils [J]. *Environ Sci*, 2013, **34**(9): 3690 – 3696.

- [34] HASEGAWA H, RAHMAN I M M, NAKANO M, *et al.* Recovery of toxic metal ions from washing effluent containing excess aminopolycarboxylate chelant in solution [J]. *Water Res*, 2011, **45**(16): 4844 – 4854.
- [35] LI Yushuang, HU Xiaojun, SONG Xueying, *et al.* Remediation of cadmium-contaminated soil by extraction with *para*-sulphonato-thiacalix (4) arene, a novel supramolecular receptor [J]. *Environ Pollut*, 2012, **167**: 93 – 100.
- [36] 易龙生, 王文燕, 陶冶, 等. 有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(4): 701 – 707.
- YI Longsheng, WANG Wenyan, TAO Ye, *et al.* Removing heavy metals in contaminated soils by the organic acids [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2013, **32**(4): 701 – 707.
- [37] 周礼凯, 张志明, 曹承绵, 等. 土壤的重金属污染与土壤酶活性[J]. 环境科学学报, 1985, **5**(2): 176 – 184.
- ZHOU Likai, ZHANG Zhiming, CAO Chenmian, *et al.* Heavy metal pollution and enzymatic activity of soil [J]. *Acta Sci Circum*, 1985, **5**(2): 176 – 184.
- [38] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, *et al.* Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies [J]. *Prac Period Hazard Toxic Radioact Waste Manage*, 2008, **12**(3): 188 – 209.
- [39] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, **24**(12): 1499 – 1502.
- HAN Chunmei, WANG Linshan, GONG Zongqiang, *et al.* Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance [J]. *Chin J Ecol*, 2005, **24**(12): 1499 – 1502.
- [40] JELUSIC M, LESTAN D. Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils. Part I: Toxicity hazards and impact on soil properties [J]. *Sci Total Environ*, 2014, **475**: 132 – 141.
- [41] YANG Zhihui, ZHANG Shujuan, LIAO Yingping, *et al.* Remediation of heavy metal contamination in calcareous soil by washing with reagents: a column washing [J]. *Proced Environ Sci*, 2012, **16**: 778 – 785.
- [42] YANG Li, LUO Chunling, LIU Yue, *et al.* Residual effects of EDDS leachates on plants during EDDS-assisted phytoremediation of copper contaminated soil [J]. *Sci Total Environ*, 2013, **444**: 263 – 270.
- [43] 郭晓方, 卫泽斌, 许田芬, 等. 不同 pH 值混合螯合剂对土壤重金属淋洗及植物提取的影响[J]. 农业工程学报, 2011, **27**(7): 96 – 100.
- GUO Xiaofang, WEI Zebin, XU Tianfeng, *et al.* Effects of mixture of chelating agents with different pH values on phytoextraction and heavy metals removal [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2011, **27**(7): 96 – 100.
- [44] SHARMA R K, AGRAWAL M, MARSHALL F M. Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb)contamination of vegetables in urban India: a case study in Varanasi [J]. *Environ Poll*, 2008, **154**(2): 254 – 263.
- [45] PUEYO M, LOPEX SANCHEZ J F, RAURET G. Assessment of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, **504**(2): 217 – 226.
- [46] IMPELLITTERI C A, SAXE J K, COCHRAN M. Predicting the bioavailability of copper and zinc in soils: modeling the partitioning of potential bioavailability copper and zinc from solid to soil solution [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2003, **22**(6): 1380 – 1386.
- [47] SASTRE J, HERNANDEZ E, RODRIGUEZ R, *et al.* Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **329**(1/3): 261 – 281.
- [48] MA L Q, RAO G N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils [J]. *J Environ Qual*, 1997, **26**: 259 – 264.
- [49] JANKAITE A, VASAREVICIUS S. Remediation technologies for soils contaminated with heavy metals [J]. *J Environ Eng Landsc*, 2005, **13**(2): 109 – 113.
- [50] 王学锋, 杨艳琴. 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. 化工环保, 2004, **24**(1): 24 – 28.
- WANG Xuefeng, YANG Yanqin. Progresses in research on speciation and bioavailability of heavy metals in soil-plant system [J]. *Environ Protect Chem Ind*, 2004, **24**(1): 24 – 28.
- [51] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal Chem*, 1979, **51**(7): 841 – 851.
- [52] RAURET G, RUBIO R, LÓPEZ-SÁNCHEZ J E. Optimization of tessier procedure for metal solid speciation in river

- sediments [J]. *Int J Anal Chem*, 1989, **36**(2): 69 – 83.
- [53] 孙西宁, 张增强, 张永涛, 等. 污泥堆肥过程中重金属的形态变化研究: Sposito 浸提法[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(6): 2339 – 2344.
- SUN Xining, ZHANG Zengqiang, ZHANG Yongtao, *et al.* Changes of heavy metal forms in sludge during the composting process: Sposito method [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2007, **26**(6): 2339 – 2344.
- [54] MAKINO T, SUGAHARA K, SAKURAI Y, *et al.* Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: selection of washing chemicals [J]. *Environ Poll*, 2006, **144**(1): 2 – 10.
- [55] MANN M J. Full-scale and pilot-scale soil washing [J]. *J Hazard Mater*, 1999, **66**(1/2): 119 – 136.
- [56] 周井刚, 蔡信德, 王永强, 等. 利用 EDTA 溶液淋洗修复重金属污染土壤[J]. 广州环境科学, 2009, **24**(2): 32 – 36.
- ZHOU Jingang, CAI Xinde, WANG Yongqiang, *et al.* Heavy metal removal in contaminated soil with EDTA leaching [J]. *Guangzhou Environ Sci*, 2009, **24**(2): 32 – 36.
- [57] 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]. *Chin J Appl Ecol*, 2010, **21**(6): 1537 – 1541.
- [58] GUSLATIN 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.
- [59] BEGUM Z A, RAHMAN I M M, TATE Y, *et al.* Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable amino polycarboxylate chelants [J]. *Chemosphere*, 2012, **87**(10): 1161 – 1170.
- [60] 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.
- [61] HARTLEY N R, TSANG D C W, OLDS W E, *et al.* Soil washing enhanced by humic substances and biodegradable chelating agents [J]. *Soil Sediment Contam*, 2014, **23**(6): 599 – 613.
- [62] 刘霞, 王建涛, 张萌, 等. 螯合剂和生物表面活性剂对 Cu, Pb 污染壤土的淋洗修复[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1590 – 1597.
- LIU Xia, WANG Jiantao, ZHANG Meng, *et al.* Remediation of Cu-Pb-contaminated loess soil by leaching with chelating agent and biosurfactant [J]. *Environ Sci*, 2013, **34**(4): 1590 – 1597.
- [63] LEŠTAN D, LUO Chunling, LI Xiangdong. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review [J]. *Environ Pollut*, 2008, **153**(1): 3 – 13.
- [64] KIM C, ONG S K. Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater [J]. *J Hazard Mater*, 1999, **69**(3): 273 – 286.
- [65] ZENG Qingru, SAUVE S, ALLEN H E, *et al.* Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils [J]. *Environ Pollut*, 2005, **133**(2): 225 – 231.
- [66] 曾清如, 廖柏寒, 杨仁斌, 等. EDTA 溶液萃取污染土壤中的重金属及其回收技术[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(6): 597 – 601.
- ZENG Qingru, LIAO Bohan, YANG Renbin, *et al.* Extraction of heavy metals in contaminated soils with EDTA solution and their recovery technique [J]. *China Environ Sci*, 2003, **23**(6): 597 – 601.
- [67] VANDEVIVERE P C, SAVEYN H, VCRATMETE W, *et al.* Biodegradation of metal-[S,S]-EDDS complexes [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(9): 1765 – 1770.
- [68] 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]. *Agricu Ecosyst Environ*, 2004, **102**(3): 307 – 318.
- [69] STURGES S G Jr, McBETH P, PRATT R C. Performance of soil flushing and groundwater extraction at the United Chrome Superfund site [J]. *J Hazard Mater*, 1991, **29**(1): 59 – 78.
- [70] 周启星. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 280 – 287.