

# 淋洗剂在重金属污染土壤修复中的研究进展

徐雷<sup>1,3</sup>,代惠萍<sup>2\*</sup>,魏树和<sup>1\*\*</sup> (1.中国科学院沈阳应用生态研究所污染生态与环境工程重点实验室,辽宁 沈阳 110016;

2.陕西理工大学生物科学与工程学院,陕西 汉中 7230013; 中国科学院大学资源与环境学院,北京 100039)

**摘要:** 针对镉/铅等一类重金属污染土壤、砷污染土壤,以及镉-铅-砷等复合污染土壤(三类不同重金属污染土壤),就淋洗剂在污染土壤修复中的选用等问题进行综述。总的来看,对于镉/铅等一类重金属污染土壤,螯合剂的去除率较高,如 GLDA(谷氨酸 N,N-二乙酸)和柠檬酸等,不仅去除率高,而且环境较友好对于砷污染土壤,复合淋洗剂的去除效果比较显著,如 NaOH-EDTA 对 As 的去除率较高对于镉-铅-砷等复合污染土壤,复合淋洗剂则更能发挥其所含各类淋洗剂的优势。如 NaOH-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与单一淋洗剂相比,对土壤中多种重金属的去除率均较高。笔者认为,同时对土壤中多种重金属均有较高去除率且二次污染较小的复合淋洗剂将是未来的研究重点。

**关键词:** 土壤淋洗技术; 淋洗剂; 重金属; 砷

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)11-5237-08

**Advances of washing agents in remediation of heavy metal contaminated soil.** XU Lei<sup>1,3</sup>, DAI Hui-ping<sup>2\*</sup>, WEI Shu-he<sup>1\*\*</sup> (1.Key Laboratory of Pollution Ecology and Environment Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2.College of Biological Science & Engineering, Shaan Xi University of Technology, Hanzhong 723001, China; 3.College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China). *China Environmental Science*, 2021,41(11): 5237~5244

**Abstract:** The research progresses of leaching agents in the remediation of heavy metal contaminated soils were reviewed with focused on three different pollution types, including the soils mainly contaminated by cadmium (Cd) and lead (Pb) of the same category, by arsenic (As), and by the combination of the first two types of heavy metals. In general, the chelating agent for the first type of polluted soil showed higher removal efficiency, especially for GLDA (Glutamic acid, N, N-Diacetic acid), citric acid and so on, which were environment friendly either. For the second type of soil mainly contaminated by As, the removal rate of composite washing agent (CWA) was relatively high like NaOH-EDTA (NaOH-Ethylenediamine tetraacetic acid). In particular, the CWAs, just like NaOH-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, was with very high removal rates compared to the single washing agents for the third type polluted soil. It was suggested that the CWAs with higher removal efficiency for several heavy metals in soil together and less secondary pollution will be the key research points in the future.

**Key words:** soil washing; washing agents; heavy metal; arsenic

2014 年由原环境保护部和国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》表明<sup>[1]</sup>,我国土壤总的超标率为 16.1%,污染类型以无机型为主,无机污染物超标点位数占全部超标点位的 82.8%,无机污染物以重金属为主。可见,土壤重金属污染问题亟待解决。目前常用的修复方法主要有电动修复、固化/稳定化、土壤淋洗以及生物修复等。在这些技术中,土壤淋洗技术因其操作简单、高效彻底的优势,在场地污染土壤修复中应用比较广泛。土壤淋洗主要是指利用淋洗剂或化学助剂与土壤中的重金属结合,通过其解吸、螯合、溶解和固定等化学作用将重金属从土壤中淋洗出来,进而达到修复污染土壤的目的<sup>[2]</sup>。

通常认为,土壤重金属污染是指场地土壤中

As、Cd、Cr(六价)、Cu、Pb、Hg 和 Ni 7 种重金属中的某一种或两种以上含量超过我国《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管理标准(试行)》GB36600-2018 的风险管控值,或农田土壤中 As、Cd、Cr(六价)、Cu、Pb、Hg、Ni 和 Zn 8 种重金属中的某一种或两种以上含量超过我国《土壤环境质量农用地土壤污染风险管理标准(试行)》GB15618-2018 的风险管控值(超标)。砷虽然不是重金属,但因其毒性等性质与镉/铅等相类似而人为地划入重金属一类。在绝大多数的重金属淋洗试验中,

收稿日期: 2021-04-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1800501);秦巴生物资源与生态环境国培重点实验室开放课题(SLGPT2019KF04-02);陕西省市校共建项目(SXJ-2101);国家高端外国专家项目(G20200241015)

\* 责任作者, 教授, daihp72@sut.edu.cn; \*\* 研究员, shuhewei@iae.ac.cn

也是将砷与其它重金属混为一谈的。但这种研究方法,往往忽视了砷与其它重金属淋洗特性的差异。因为当土壤的pH值升高或下降时,砷与镉或铅等其它重金属的有效性往往呈相反的变化趋势,进而淋洗效果也是相反的。砷在高pH值的条件下迁移能力增强,淋洗去除率较高<sup>[3]</sup>镉或铅等重金属则在较低pH条件下容易被淋出<sup>[4]</sup>。因此,如果将砷与镉或铅等重金属不加区分地混在一起进行淋洗研究,就可能忽视了砷的淋洗剂的研究或可以同时高效淋洗砷、镉、铅等混合重金属淋洗剂的开发。例如,尹雪等<sup>[5]</sup>研究表明,在EDTA和柠檬酸复合淋洗条件下,土壤中Cd、Pb、Cu、As的最高去除率可分别达43.39%、27.17%、24.36%和11.72%<sup>[5]</sup>。As虽然也可以被同时淋洗出来,但去除率显然不高。因此,在采用淋洗技术对重金属污染土壤进行修复时,关于淋洗剂的选用,需要区别进行。可以考虑分为以下三种不同的污染土壤类型。第一类是镉/铅等一类重金属污染土壤,主要由Cd、Cr(六价)、Cu、Pb、Hg、Ni和Zn这7种重金属中的某一种或二种以上污染的土壤。第2类是砷污染土壤,也即土壤中只有砷含量超标而其它重金属不超标的土壤以及第3类,镉-铅-砷等复合污染土壤,也就是As与Cd、Cr(六价)、Cu、Pb、Hg、Ni和Zn这7种重金属中的某一种或二种以上复合污染的土壤。其中第一类重金属污染土壤的淋洗剂的研究最为普遍。本文针对这三类污染土壤,分别对淋洗剂的淋洗效果和研究现状进行综述,对该领域的研究前景进行展望,以期为重金属污染土壤淋洗剂的选用提供一定参考。

## 1 镉/铅等一类重金属污染土壤淋洗剂的研究

### 1.1 无机淋洗剂

常见的无机淋洗剂多为酸溶液和含氯离子的盐溶液,如HCl、FeCl<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>等。酸类淋洗剂主要作用是提供酸性环境,有利于重金属离子的解离和转化<sup>[6]</sup>。Wang等<sup>[6]</sup>对比了H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>等6种酸溶液对Cd和Pb污染土壤的淋洗效果,发现HNO<sub>3</sub>对土壤中的Cd和Pb去除率最高,分别为75.7%和60.6%。原因在于HNO<sub>3</sub>溶液可以解离出大量的H<sup>+</sup>,从而促进土壤中重金属的解吸<sup>[7]</sup>。Moon等<sup>[8]</sup>研究发现HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对Zn的淋洗去除率也较高,主要原因也在于降低土壤pH值增强了重金属的解吸溶出。显

然,这些强酸型的淋洗剂对土壤环境的破坏力极强,在导致土壤酸化的同时也会破坏土壤结构<sup>[9]</sup>。相对而言,FeCl<sub>3</sub>对土壤环境的影响比上述的强酸要小得多,淋洗效果也很好。陈春乐等<sup>[10]</sup>研究表明,FeCl<sub>3</sub>对黏壤土中Cd的淋洗效果明显优于NaCl和CaCl<sub>2</sub>两种盐溶液。在某些优化的淋洗条件下,FeCl<sub>3</sub>对重金属的去除率甚至高于柠檬酸,如Alaboudi等<sup>[11]</sup>研究发现0.5M的FeCl<sub>3</sub>对沙质土淋洗1h,对土壤中Pb、Cd和Cr的去除率最高可分别达到93.79%、97.4%和81.75%。原因可能在于FeCl<sub>3</sub>水解过程中产生的酸环境使Pb等的溶解性提高<sup>[4]</sup>。陈欣园和仵彦卿的研究就表明,经FeCl<sub>3</sub>淋洗修复后,水稻土对pH由6.44变为2.11<sup>[12]</sup>。

FeCl<sub>3</sub>虽然较上述强酸对土壤环境的破坏力相对的弱一些,但其过量的无机离子可能导致土壤盐渍化。因此,在兼顾污染土壤的生产等用途时,这一类淋洗剂应慎用。

### 1.2 融合剂

融合剂通过融合作用可以与许多种重金属离子形成稳定的水溶性络合物,使重金属由不溶态转为可溶态而从土壤表面解吸出来。

通常认为,EDTA是最常用的、对土壤中多种重金属都具有很强融合去除能力的化学淋洗剂之一,但因其很难生物降解,在应用方面受到较多限制。近年来研究发现,谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)的淋洗能力也很强且很容易生物降解。Gluhar等<sup>[13]</sup>对比了EDTA和GLDA、亚氨基二琥珀酸四钠(IDS)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)三种可生物降解融合剂对污染土壤中Pb、Zn、Cd的去除效果。结果发现;在后三种融合剂中GLDA的去除效果最好,对Cd和Zn去除率分别为76%和33%,大体上与EDTA(去除率分别为71%和29%)相当,但对Pb的去除率(58%)低于EDTA(75%),这与Wang等<sup>[14]</sup>的研究结论一致。Kaurin等<sup>[15]</sup>研究结果也表明,EDTA的淋洗去除效率比GLDA、EDDS和IDS稍高一些。对于其它的淋洗效果较弱的融合剂,Feng等<sup>[16]</sup>研究了乙二胺四亚甲基膦酸(EDTMP)和聚丙烯酸(PAA)对土壤Cd、Pb、Zn的淋洗效果,EDTMP的去除率较高。EDTMP的修复可能以融合作用为主,适合于强酸和强碱性的土壤环境<sup>[16]</sup>,而PAA的淋洗过程可能以静电吸附为主,适用于弱酸和中性条件下的污染土壤的修复。

EDTA 在光化学降解和生物降解方面的性能较差,容易在土壤环境中长期存在<sup>[15,17]</sup>,影响土壤有机质含量,降低总氮以及有效态钾、钙、钠、镁的含量,进而降低土壤肥力<sup>[18]</sup>,对植物和微生物的生长造成严重影响<sup>[19]</sup>.与 EDTA 相比,GLDA 最大的特点在于具有良好的生物可降解性,在土壤中 28d 可降解 80%以上,且降解产物对土壤环境无不良影响<sup>[20-21]</sup>,被认为是一种较新型的高效的化学螯合剂,优于之前报道的另一种环保螯合剂 EDDS.此外,亚氨基二琥珀酸四钠(IDS)也被认为是一种新型的螯合剂,其生物降解速度更快,7d 可降解 80%,毒性较低,环境友好<sup>[15]</sup>.

### 1.3 小分子有机酸

这一类物质能使吸附在黏土、腐殖质等颗粒表面上的重金属解吸或溶解,使之扩散到土壤溶液中,或与有机酸根离子形成可溶性的络合物,从而增加金属离子的活动性而从土壤中淋洗出来<sup>[22]</sup>.

常见的小分子有机酸有柠檬酸和酒石酸等<sup>[23]</sup>.黎诗宏等<sup>[24]</sup>研究发现;柠檬酸和酒石酸的淋洗效果较好,对 Cd 的去除率分别达到 73% 和 62%,而乙酸和草酸去除能力较弱.柠檬酸和酒石酸具有较高的淋洗去除率与以下两个方面原因有关;一是酸溶作用,柠檬酸和酒石酸的初始 pH 值分别为 1.6 和 1.3,有利于对重金属的去除二是螯合作用,它们一般含有多个配位体,有利于螯合重金属.柠檬酸的淋洗效果优于酒石酸的主要原因在于柠檬酸去除了可交换态和大部分的可还原态重金属,而酒石酸则只去除了可交换态的重金属<sup>[25]</sup>.其它的有机酸,如草酸对 Pb、Zn、Cu、Cd 的去除率比较低,这可能是由于草酸与重金属离子形成的难溶的草酸盐沉淀,不利于离子洗脱原因造成的<sup>[26]</sup>.

小分子有机酸在土壤中均易降解,如柠檬酸 20d 便可降解 70%,对土壤和作物的影响较小<sup>[27]</sup>.因此,虽然其淋洗效果不如螯合剂如 EDTA 高,但在考虑不造成土壤环境不良影响的条件下,也得到较广泛的应用.

### 1.4 表面活性剂

表面活性剂主要通过改变土壤表面性质,提高配体的溶解性,或是通过离子交换等过程,促进金属阳离子或其配合物从固相转移到液相从而使重金属从土壤中淋洗出来.常见的化学表面活性剂主要

有十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚山梨脂(Tween-80)和曲拉通(Triton)等.生物表面活性剂主要有鼠李糖脂、皂素和烷基多苷等.

鼠李糖脂是目前研究较多的糖脂类生物表面活性剂<sup>[28]</sup>,由亲水部分中的一个或两个鼠李糖基团和疏水部分中的最多三个羟基脂肪酸(C8-C14)组成.鼠李糖脂具有较低的临界胶束浓度,能够显著降低溶液表面张力.分子中的羟基和羧基基团还可与土壤中的重金属离子络合,使重金属从土壤中络合出来<sup>[29]</sup>.Cd 的淋洗率随鼠李糖脂浓度的升高而增大<sup>[29]</sup>,这可能是因为当鼠李糖脂浓度较低时,其胶束结构不足以形成囊泡状,不易将 Cd 从土壤中解吸出来随着浓度的升高,鼠李糖脂胶束结合形成更大的胶团,溶出更多的有机质,进而降低土壤-溶液界面张力,削弱土壤对 Cd 的粘附性,促进土壤中 Cd 的释放.

皂素是近年来研究较多的另一种生物表面活性剂<sup>[30-31]</sup>.皂素淋洗去除土壤中重金属主要是通过络合和增溶作用实现的.皂素分子外部的羧基、羟基等基团可以与重金属离子形成络合物.Ko 等<sup>[32]</sup>研究结果表明,皂素比相同浓度下的 EDTA 和 EDDS 对 Cd 有着更高的淋洗去除率,且去除率与淋洗液浓度成正比,这与 Zhang 等<sup>[30]</sup>的研究结果相类似.但也有研究指出,皂素对污染土壤中 Cd 的淋洗去除率较低,仅为 17.71%<sup>[33]</sup>.造成研究结果差异较大的原因是多方面的,土壤类型、有机质含量等都会显著影响土壤中重金属的去除率.Gusiatin 等<sup>[34]</sup>的研究表明;皂素对壤质沙土中 Cu 的去除率为 82%,壤土为 67%,粉质黏土则最低为 20%.显然,土壤中有机质含量和粘性土质占比越大,Cu 的淋洗去除越困难.但通常认为,螯合剂如 EDTA 的淋洗效果要好于表面活性剂,鼠李糖脂的淋洗效率好于皂素.相较于化学表面活性剂,生物表面活性因其较好的生物可降解性研究的更多一些.

### 1.5 植物淋洗剂

主要是通过植物提取液中的羧基、羟基、酰胺等物质与土壤中的重金属发生络合或离子交换等作用,将重金属溶解到土壤液体中,最终淋洗出土体<sup>[35-36]</sup>.

Feng 等<sup>[35]</sup>研究了 *F. esculentum* 和 *F. faberi* 两种植物材料浸提液作为淋洗剂对土壤中 Pb、Zn 和 Cd

的淋洗去除效果。结果表明前者对 Pb、Zn 和 Cd 的去除率显著高于后者,但去除率相对于螯合剂而言并不高,分别为 5.98%~6.83%、21.82%~27.94% 和 39.90%~40.74%。徐小逊等<sup>[37]</sup>研究发现,驳骨丹 (*Buddleja asiatica*) 浸提液对土壤中的 Cd 和 Pb 淋洗去除率分别为 59.81%~72.45% 和 13.27%~17.27%。淋洗机理可能与植物材料中含有的官能团与土壤中重金属进行离子交换和络合反应有关<sup>[38]</sup>。陈月<sup>[36]</sup>研究发现;透茎冷水花的(*Pilea pumila*)、野荞麦 (*Fagopyrum esculentum*) 和异药花 (*Fordiophyton faber*) 的水浸提液对土壤中 Pb、Zn 和 Cd 的淋洗去除率分别为 38.99%~57.79%、6.93%~6.97% 和 23.93%~33.98%。淋洗率的高低可能与浸提液中磷酸羟基、氨基、羧基和羰基等含量有关。

植物淋洗剂最大的优点是其优良的生物降解性,对土壤环境干扰较小,淋洗后土壤的有机碳、全氮、速效氮和全钾的含量甚至还有所增加。但目前并没有广泛应用,影响的因素主要有两个。一是淋洗剂的原料较为短缺,因为同属植物之间,甚至同一植物不同部分之间对重金属的去除效果都可能显著不同。二是其淋洗效率较螯合剂等较低。多数研究表明,植物淋洗剂可有效去除土壤中易迁移转化的可交换态和碳酸盐结合态重金属,但对不易迁移转化的铁锰氧化物结合态、活性较差的有机结合态及不能被生物利用的残渣态的淋洗去除能力就有限<sup>[35,37]</sup>。

## 1.6 复合淋洗剂

上述不同种类的单一淋洗剂由于其组成成分以及淋洗平衡时间等作用方式的不同,往往有着不同的应用范围和最佳的淋洗条件。单一淋洗剂

往往也很难对多种重金属同时具有较好的去除效果。根据淋洗剂与土壤重金属的淋洗机理,将不同类型的单一淋洗剂进行优化复配,可能达到更好的淋洗修复效果、扩大应用范围或减少淋洗剂的用量<sup>[29]</sup>。

Zhang 等<sup>[30]</sup>研究发现,相较于单独的柠檬酸淋洗液,加入少量的皂素会显著提高 Pb 的去除率。对于矿区 Pb 污染土壤,对 Pb 的去除率最高可达 56.2%。Wang 等<sup>[9]</sup>用黄腐酸钾和柠檬酸以 4:1 的体积比制备的复合淋洗剂,在最佳淋洗条件下,对 Cu 和 Pb 的去除率分别为 42.92% 和 50.46%,均优于其单一条件下的淋洗率,解决了单一黄腐酸钾淋洗剂对重金属去除能力较差和单一柠檬酸淋洗剂易导致土壤酸化的问题。陈春乐等<sup>[10]</sup>比较了 3 种盐溶液(NaCl、CaCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>)与 HCl 复合的淋洗剂对 Cd 污染土壤的淋洗效果,HCl-FeCl<sub>3</sub> 的复合对 Cd 去除率最高,达 78.9%。陶虎春等<sup>[39]</sup>对 Pb、Zn 污染土壤进行了淋洗试验,淋洗剂对土壤中 Pb、Zn 的去除率由高到低依次是草酸-FeCl<sub>3</sub> 复合淋洗剂>FeCl<sub>3</sub>>草酸,这也表明复合的淋洗剂确实具有协同作用。

将去除重金属效果较好的螯合剂如 EDTA 等,与其它种类淋洗剂如表面活性剂、生物螯合剂等复配,可以提高对多种重金属的淋洗去除效果。EDTA-2Na 和鼠李糖脂复合淋洗剂(体积比为 1.5:1)就显著提高了土壤中 Cd 的去除率<sup>[29]</sup>,淋洗后的土壤中交换态、碳酸盐结合态和有机结合态 Cd 含量比淋洗前均下降 98%以上,而铁锰氧化物结合态和残渣态含量也分别下降了 43.66% 和 18.71%。可能的作用机制是 EDTA 的螯合作用和鼠李糖脂的胶束增溶作用产生的协同效应更有利于重金属的去除。

表 1 关于镉/铅等一类重金属污染土壤的淋洗剂

Table 1 The soil washing agents focused on Cd/Pb of the same category contaminated soil

淋洗剂种类	淋洗剂优点	淋洗剂缺点	推荐高效且环境较友好的淋洗剂	参考文献
无机淋洗剂	FeCl <sub>3</sub> 和强酸类淋洗剂的淋洗效率较高,成本较低	强酸类淋洗剂会严重影响土壤理化性质	FeCl <sub>3</sub>	[6,10-11]
人工螯合剂	GLDA 对多数重金属的去除率与 EDTA 接近且生物降解性较好	EDTA 的生物降解性较差,环境中易产生二次污染	GLDA	[16,13]
生物螯合剂	柠檬酸和酒石酸的去除率较高,生物降解性较好	较人工螯合剂其去除率较低	柠檬酸	[24]
生物表面活性剂	鼠李糖脂和皂素对多种重金属的去除率较高,相较于鼠李糖脂作用效果更好一些	产量低,成本高,限制了其大规模应用	鼠李糖脂	[28,30,32,40]
植物淋洗剂	各植物淋洗剂生物降解性较好,不会产生二次污染对 Cd、Zn 的去除率较好一些	原料短缺且对多种重金属,如 Pb 的淋洗率较其它类型淋洗剂较低	—	[35-37]

笔者针对镉/铅等一类重金属污染土壤的淋洗剂的优点和缺点进行了简要的总结,并综合其淋洗效果及对土壤环境的影响程度,给出了一些推荐意见,如表1所示。

## 2 砷污染土壤淋洗剂的研究

砷是一种变价元素,包括-3、0、+3、+5四种价态,在土壤环境中,砷多以+3或+5价带负电荷的砷含氧阴离子存在,如 $\text{HAsO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 等,砷在环境中的转化、迁移以及毒性等与其形态密切相关<sup>[41]</sup>。与其它重金属污染土壤的淋洗修复不同,单一淋洗剂如EDTA等已被证明效果有限,并易对土壤性质产生不利影响<sup>[42]</sup>。目前对砷污染土壤的淋洗研究相对较少,报道主要针对砷的淋洗剂研究

如表2所示。

唐敏等<sup>[41]</sup>的研究表明;随着柠檬酸浓度、液土比、淋洗时间的增加,砷的淋洗率逐渐增大.在最佳淋洗条件下,柠檬酸对砷的去除率最高可达70.58%.但陈寻峰等<sup>[3]</sup>研究却显示,柠檬酸在所研究的几种淋洗剂中对As的去除能力最低.这些研究结果说明柠檬酸淋洗效果可能受多种因素的影响较大,应用性有待商榷。

较多的研究结果表明碱类淋洗剂如NaOH对As去除率较高<sup>[3,43]</sup>,其原因主要是NaOH是强碱,会使土壤中的As在较高的pH条件下迁移能力提高,并能溶解土壤中的矿物成分,有利于离子交换作用过程,解吸出土壤中的As.尽管NaOH对砷淋洗效果较好,但其对土壤环境的破坏程度也较大。

表2 关于砷污染土壤的淋洗剂

Table 2 The soil washing agents focused to arsenic contaminated soil

选用淋洗剂	土壤主要污染物	淋洗效果	参考文献	推荐淋洗剂及原因
柠檬酸	As	最优条件下,柠檬酸对砷的去除率最高为70.58%	[41]	
先NaOH后EDTA复合二步淋洗	As	较单一淋洗剂,土壤中As的去除率从66.73%提高到91.83%	[3]	NaOH-EDTA复合淋洗
先NaOH后 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 复合二步淋洗	As	较单一淋洗剂,土壤中As的去除率从74.03%提高到82.06%	[43]	原因;该复合淋洗过程可以较大提高对土壤As的去除率
草酸-抗坏血酸复合淋洗剂	As	在pH为2和7条件下,用复合淋洗剂去除的砷分别是用草酸和抗坏血酸单独去除的砷的总和的3.5倍和13倍	[42]	

相比于单一淋洗剂,复合淋洗剂对砷的淋洗去除效果更好<sup>[3]</sup>.陈寻峰等<sup>[3]</sup>先用0.5mol/L NaOH淋洗4h然后再0.1mol/L EDTA淋洗4h进行复合二步淋洗时,土壤As的去除率从66.73%提高到91.83%.陈灿等<sup>[43]</sup>先用0.5mol/L NaOH淋洗4h,然后再用0.5mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 淋洗4h进行复合二步淋洗时,可使土壤中砷的去除率提高到82.60%.主要原因除了较高pH条件下As的迁移能力增强有利于其淋洗去除外,磷酸盐和砷酸盐在结构上的相同晶型也利于磷酸根和砷酸根发生同晶置换,从而将As置换出来<sup>[3,43]</sup>.此外,Lees等<sup>[42]</sup>的研究结果表明,草酸-抗坏血酸复合淋洗剂对As的去除量是草酸和抗坏血酸单独去除As量总和的3.5倍(pH=2)和13倍(pH=7).草酸主要是通过配体促进反应从土壤中提取As,抗坏血酸盐主要通过还原反应提取As,二者的协同作用共同提高了砷的去除率。

总的来看,关于砷复合淋洗剂的研究还较少,且

缺少对高效去除机理的探究。

## 3 镉-铅-砷等复合污染土壤淋洗剂的研究

目前对于镉-铅-砷等复合污染土壤的研究也很少,涉及到的淋洗剂如表3所示.Torres等<sup>[44]</sup>研究了表面活性剂对镉-铅-砷等复合污染土壤中重金属的去除率.结果表明,Tween-80对重金属的总去除率最高,为67.1%.对于As,Polafix CAPB的去除率最高(49.7%),其次是Surfacpol 14104(43.1%)和Tween-80(42.6%).李尤等<sup>[45]</sup>研究结果表明,鼠李糖脂对Cd、Zn和Cu的去除率较好,分别为53.8%、44.7%、63.2%,但对Cd和As的去除效果较差,分别为23.1%和34.4%.Bi等<sup>[46]</sup>从风化褐煤中提取一种腐殖物质,研究其作为一种淋洗剂对Cd、As污染的三种土壤(红壤、黑土、潮土)中的污染物去除能力,最优淋洗条件下,Cd的去除率为68.2%~88.1%对As的去除率为44.2%~57.4%,总体去除效率一般。

单一淋洗剂在同时去除砷和其他重金属时具有局限性<sup>[47]</sup>,如 EDTA-2Na 在去除镉或铅等效果较好,但去除砷效果较差<sup>[48]</sup>.相对的,多种淋洗剂的复配较单一淋洗剂对镉-铅-砷等复合污染土壤的淋洗效果更好一些. Wei 等<sup>[48]</sup>研究表明,淋洗剂 EDTA-2Na 与磷酸复合比其各自单独使用时对污染土壤中 As、Cd、Cu 和 Pb 的去除率都高,分别为 42.0%、52.0%、31.1% 和 55.6%. 尹雪等<sup>[5]</sup>研究发现,EDTA-柠檬酸复合淋洗剂(摩尔比为 1:1)在最佳

淋洗条件下,对 As、Cd、Cu 和 Pb 的去除率较单独的 EDTA 和柠檬酸均有提高.然而,复配的淋洗剂有时也不一定会同时提高对所有重金属的淋洗去除率. 郭军康等<sup>[49]</sup>用草酸和 EDTA 对 Cd 和 As 污染土壤进行淋洗研究,草酸单独使用时对 As 的去除率为 90%EDTA 单独使用时对 Cd 的去除率为 70%. 但 EDTA 和草酸进行复合淋洗时,对 As 和 Cd 的去除率则分别降为 80% 和 50%,说明在这方面的研究还有待提高.

表 3 关于镉-铅-砷等复合污染土壤的淋洗剂

Table 3 The washing agents focused on the cadmium, lead and arsenic compound contaminated soil

选用淋洗剂	土壤污染物	淋洗效果	参考文献	推荐淋洗剂及原因
表面活性剂	As、Cd、Cu、Pb、Ni 和 Zn	对所有污染物的去除率上,最高的为 Tween80,去除率为 67.1% 对 As 的去除率最高依次是 Polafix CAPB、Surfacpol 14104 和 Tween 80,分别为 49.7%、43.1% 和 42.6%.	[44]	磷酸-EDTA 复合淋洗剂
鼠李糖脂	Pb、Cd、Zn、Cu 和 As	对 Pb、Cd、Zn、Cu、As 的去除率分别为 23.1%、53.8%、44.7%、63.2% 和 34.4%	[45]	原因; 充分利用两种淋洗剂对 As 和其它重金属的淋洗去除的优势,复配后,两淋洗剂的协同作用,提高了对各重金属的去除率
腐植物质	Cd、As	对三种土壤(红土/黑土/潮土)中 Cd 的去除率为 68.2%~88.1% 对 As 的去除率为 44.2%~57.4%.	[18]	
磷酸-EDTA-2Na 复合淋洗剂	As、Cd、Cu 和 Pb	较单一淋洗剂,复合淋洗剂淋洗效果显著提高,对 As、Cd、Cu 和 Pb 的去除率分别为 42.0%、52.0%、31.1% 和 55.6%	[48]	
柠檬酸-EDTA 复合淋洗剂	As、Cd、Cu 和 Pb	最佳淋洗条件下,对 As、Cd、Cu 和 Pb 的去除率分别为 11.72%、43.39%、24.36% 和 27.17%	[5]	

#### 4 结语

一般来说,在不考虑污染土壤用途的情况下,对于重金属污染土壤来说,淋洗技术修复效果比较好. 然而,从长远的发展的角度来看,对于农田重金属污染土壤或相当多的场地污染土壤来说,兼顾修复技术对污染土壤环境的影响,特别是不造成二次污染是大势所趋. 据此,笔者在进行了简要总结的基础上,给出了相应的选用意见. 虽然如此,目前关于淋洗剂的研究仍然存在一些不足,如对于淋洗过程中辅助技术的应用关注较少;更为迫切的是对于砷以及砷与镉/铅等其它重金属复合污染土壤研究较少,可选择的高效淋洗剂较少,今后的研究重点可能在以下几个方面:

1) 砷污染土壤或砷与镉/铅等复合污染土壤也是较突出的问题,加强这方面淋洗剂的研究,特别是复合淋洗剂的研究可能更有实践意义.

2) 复合淋洗剂对污染土壤中多种重金属的去除效率较高,二次污染相对较小,是未来研究的重点. 当前研究在淋洗效率上和应用方面上均有欠缺,未来

应加强对复合淋洗剂的研究.

3) 目前研究多集中于对淋洗剂的筛选,对去除机理的强化研究可能更有利于高效淋洗剂的应用. 同时,类似于超声波、微波或电动等辅助技术的联合应用也应关注.

#### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部和国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [R]. 2014. Ministry of Ecology and Environment and Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Bulletin of national soil pollution survey [R]. 2014.
- [2] 孙涛, 陆扣萍, 王海龙. 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 [J]. 浙江农林大学学报, 2015, 32(01):140~149. Sun T, Lu K P, Wang H L. Advance in washing technology for remediation of heavy metal contaminated soils: effects of eluants and washing conditions [J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2015, 32(1):140~149.
- [3] 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 等. 砷污染土壤复合淋洗修复技术研究 [J]. 环境科学, 2016, 37(3):1147~1155. Chen X F, Li X M, Chen C, et al. Mixture leaching remediation technology of arsenic contaminated soil [J]. Environmental Science, 2016, 37(3):1147~1155.
- [4] Contin M, Malev O, Izosimova A, et al. Flocculation of sewage sludge

- with  $\text{FeCl}_3$  modifies the bioavailability of potentially toxic elements when added to different soils [J]. Ecological engineering, 2015,81: 278–288.
- [5] 尹雪,陈家军,蔡文敏.EDTA与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究 [J]. 环境科学, 2014,35(8):3096–3101.
- Yin X, Chen J J, Cai W M. Evaluation of compounding EDTA and citric acid on remediation of heavy metals contaminated soil [J]. Environmental Science, 2014,35(8):3096–3101.
- [6] Wang Q W, Chen J J, Zheng A H, et al. Dechelation of Cd-EDTA complex and recovery of EDTA from simulated soil-washing solution with sodium sulfide [J]. Chemosphere, 2019, 220:1200–1207.
- [7] Zhai X, Li Z, Huang B, et al. Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization [J]. Science of the Total Environment, 2018,635:92–99.
- [8] Moon D H, Lee J R, Wazne M, et al. Assessment of soil washing for Zn contaminated soils using various washing solutions [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012,18(2):822–825.
- [9] Wang Y, Lin Q, Xiao R, 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, 2020b,206:111179.
- [10] 陈春乐,王果,王珺玮.3种中性盐与HCl复合淋洗剂对Cd污染土壤淋洗效果研究 [J]. 安全与环境学报, 2014,14(5):205–210.
- Chen G L, Wang G, Wang J W, et al. Leaching effect of three composite neutral salt solutions with hydrochloride acid on removing Cd from a Cd-contaminated soil [J]. Journal of Safety and Environment, 2014,14(5):205–210.
- [11] Alaboudi K A, Ahmed B, Brodie G. Soil washing technology for removing heavy metals from a contaminated soil: A case study [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2020,29(2):1029–1036.
- [12] 陈欣园,仵彦卿.不同化学淋洗剂对复合重金属污染土壤的修复机理 [J]. 环境工程学报, 2018,12(10):2845–2854.
- Chen X Y, Wu Y Q. Remediation mechanism of multi-heavy metal contaminated soil by using different chemical washing agents [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018,12(10):2845–2854.
- [13] Gluhar S, Kaurin A, Lestan D. Soil washing with biodegradable chelating agents and EDTA: Technological feasibility, remediation efficiency and environmental sustainability [J]. Chemosphere, 2020, 257.
- [14] Wang G, Zhang S, Xu X, et al. Heavy metal removal by GLDA washing: optimization, redistribution, recycling, and changes in soil fertility [J]. Science of the Total Environment, 2016,569:557–568.
- [15] Kaurin A, Gluhar S, Tilikj N, et al. Soil washing with biodegradable chelating agents and EDTA: Effect on soil properties and plant growth [J]. Chemosphere, 2020,260:127673.
- [16] Feng W, Zhang S, Zhong Q, et al. Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: Properties, optimization, and risk assessment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020b,381:120997.
- [17] 王贵胤,张世熔,吴晓宇,等.亚氨基二琥珀酸修复重金属污染土壤及环境风险削减评估 [J]. 中国环境科学, 2020,40(10):4468–4478.
- Wang G Y, Zhang S R, Wu X Y, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil by iminodisuccinic acid and assessment of environmental risk reduction [J]. China Environmental Science, 2020,40(10):4468–4478.
- [18] Wang Y, Ma F, Zhang Q, et al. An evaluation of different soil washing solutions for remediating arsenic-contaminated soils [J]. Chemosphere, 2017,173:368–372.
- [19] Zupanc V, Kastelec D, Lestan D, et al. Soil physical characteristics after EDTA washing and amendment with inorganic and organic additives [J]. Environmental Pollution, 2014,186:56–62.9
- [20] Suanon F, Sun Q, Dimon B, et al. Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid [J]. Journal of Environmental Management, 2016,166:341–347.
- [21] Wu D L, Chen Y F, Zhang Z Y, et al. Enhanced oxidation of chloramphenicol by GLDA-driven pyrite induced heterogeneous Fenton-like reactions at alkaline condition [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,294:49–57.
- [22] 徐婷婷,余秋平,漆培艺,等.不同淋洗剂对矿区土壤重金属解吸的影响 [J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2019,37(2):188–193.
- Xu T T, Yu Q P, Qi P Y, et al. Effects of Different Washing Solution on the Desorption of Heavy Metal from a Lead-zinc Mine Soil [J]. Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition), 2019,37(2):188–193.
- [23] Gusiati Z M, Kulikowska D, Klik B. New-generation washing agents in remediation of metal-polluted soils and methods for washing effluent treatment: A review [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020,17(17):6220.
- [24] 黎诗宏,蒋卉,朱梦婷,等.有机酸对成都平原镉污染土壤的淋洗效果 [J]. 环境工程学报, 2017,11(5):3227–3232.
- Li S H, Jiang H, Zhu M T, et al. Leaching effect of organic acid on soil polluted by cadmium in Chengdu Plain [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017,11(5):3227–3232.
- [25] Wuana R A, Okieimen F E, Imborvungu J A. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2010, 7(3):485–496.
- [26] 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 L, Hu S P, Chen Y X, et al. Feasibility of washing as a remediation technology for the heavy metals-polluted soils left by chemical plant [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010,21(6):1537–1541.
- [27] Yu X A, Zhou T, Zhao J, et al. Remediation of a metal-contaminated soil by chemical washing and repeated phytoextraction: A field experiment [J]. International Journal of Phytoremediation, 2020b:1–8.
- [28] Gusiati Z M, Radziemska M, Źochowska A. Sequential soil washing with mixed biosurfactants is suitable for simultaneous removal of multi-metals from soils with different properties, pollution levels and ages [J]. Environmental Earth Sciences, 2019,78(16):529.
- [29] 陈冬月,施秋伶,张进忠,等.螯合剂和鼠李糖脂联合淋洗污染土壤中Cd [J]. 农业环境科学学报, 2016,35(12):2334–2344.
- Chen D Y, Shi Q L, Zhang J Z, et al. Leaching characteristics of Cd in the contaminated soils with chelates and rhamnolipid [J]. Journal of

- Agro-Environment Science, 2016,35(12):2334–2344.
- [30] Zhang H, Wang Z, Gao Y. Compound washing remediation and response surface analysis of lead-contaminated soil in mining area by fermentation broth and saponin [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018,25(7):6899–6908.
- [31] Gusiatin Z M. Tannic acid and saponin for removing arsenic from brownfield soils: Mobilization, distribution and speciation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014,26(4):855–864.
- [32] Ko C H, Yang B Y, Chang F C. Enhancement of phytoextraction by Taiwanese chenopod and Napier grass by soapnut saponin and EDDS additions. Environmental Science and Pollution Research, 2019,26(33):34311–34320.
- [33] 李珍, 邓红侠, 龚正清, 等. 皂苷和小分子有机酸对污染土质中 Cd 的淋洗效果 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2018,46(5):85–93,100.  
Li Z, Deng H X, Gong Z Q, et al. Washing efficiency of Cd from contaminated Lou soil by saponin and low-molecular-weight organic acids [J]. Journal of Northwest A & F University(Natural Science Edition), 2018,46(5):85–93,100.
- [34] 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.
- [35] Feng C, Chen Y, Zhang S, et al. Removal of lead, zinc and cadmium from contaminated soils with two plant extracts: Mechanism and potential risks [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020a, 187:109829.
- [36] 陈月. 植物材料水提取剂对土壤铅、锌和镉的淋洗研究 [D]. 雅安: 四川农业大学, 2017.  
Chen Y. Water-extracts of Plants for the Washing Removal of Pb, Zn and Cd from Soil [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2017.
- [37] 徐小逊, 腾艺, 杨燕, 等. 4种植物水浸提液对铅镉污染土壤的淋洗效果 [J]. 农业环境科学学报, 2019,38(8):1954–1962.  
Xu X X, Teng Y, Yang Y, et al. Washing removal of Pb and Cd from soil using four plant water extracts [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019,38(8):1954–1962.
- [38] Witek-Krowiak A, Szafrań R G, Modelska S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent [J]. Desalination, 2011,265(1–3):126–134.
- [39] 陶虎春, 丁文毅, 李金波. 草酸-FeCl<sub>3</sub>复合淋洗剂对 Pb、Zn 污染土壤淋洗效果研究 [J]. 安全与环境学报, 2017,17(5):1937–1942.  
Tao H C, Ding W Y, Li J B. Effects of oxalic acid-FeCl<sub>3</sub> compound eluent on the removal efficiency of Pb and Zn from contaminated soil [J]. Journal of Safety and Environment, 2017,17(5):1937–1942.
- [40] Tang J, Qiu Z, Tang H, et al. Coupled with EDDS and approaching anode technique enhanced electrokinetic remediation removal heavy metal from sludge [J]. Environmental Pollution, 2020,115975.
- [41] 唐敏, 张焕祯, 李亮. 砷污染土壤柠檬酸萃取修复技术研究 [J]. 环境污染与防治, 2010,32(12):31–34,58.  
Tang M, Zhang H Z, Li L. Extraction remediation technologies of arsenic contaminated soils using citric acid [J]. Environmental Pollution & Control, 2010,32(12):31–34,58.
- [42] Lee J C, Kim E J, Baek K. Synergistic effects of the combination of oxalate and ascorbate on arsenic extraction from contaminated soils [J]. Chemosphere, 2017,168:1439–1446.
- [43] 陈灿, 陈寻峰, 李小明, 等. 砷污染土壤磷酸盐淋洗修复技术研究 [J]. 环境科学学报, 2015,35(8):2582–2588.  
Chen C, Chen X F, Li X M, et al. Study on washing remediation technology of arsenic contaminated soil using phosphate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015,35(8):2582–2588.
- [44] Torres L G, Lopez 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]. Physics and Chemistry of the Earth, 2012, 37–39:30–36.
- [45] 李尤, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 鼠李糖脂淋洗修复重金属污染土壤的工艺条件优化研究 [J]. 农业环境科学学报, 2015,34(7):1287–1292.  
Li Y, Liao X Y, Yan X L, et al. Optimization of technological conditions for remediation of heavy metal contaminated soil by rhamnolipid washing [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015,34(7):1287–1292.
- [46] Bi D X, Yuan G D, Wei J, et al. A soluble humic substance for the simultaneous removal of cadmium and arsenic from contaminated soils [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019,16(24).
- [47] Wei M, Chen J, Wang Q. Remediation of sandy soil contaminated by heavy metals with Na<sub>2</sub>EDTA washing enhanced with organic reducing agents: element distribution and spectroscopic analysis [J]. European Journal of Soil Science, 2018,69(4):719–731.
- [48] Wei M, Chen J J, Xia C H. Remediation of arsenic-cationic metals from smelter contaminated soil by washings of Na<sub>2</sub>EDTA and phosphoric acid: Removal efficiencies and mineral transformation [J]. Environmental Technology, 2019:1–9.
- [49] 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(5):70–75.  
Guo J K, Li Y P, Li Y T, et al. Treatment of Arsenic and Cadmium in Contaminated Farmland Soil with Oxalic Acid and EDTA [J]. Environment Engineering, 2019,37(5):70–75.

**作者简介:** 徐雷(1993-),男,山东青岛人,中国科学院大学博士研究生,主要从事重金属污染土壤修复研究,发表论文 8 篇。