生态学杂志 Chinese Journal of Ecology 2004, **23** (5)： 145 - 149

重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展

可欣"李培军…巩宗强I尹 炜2苏丹2

(1中国科学院沈阳应用生态研究所，沈阳110016； 2中国科学院研究生院，北京100039)

摘 要 淋洗法是修复污染土壤的一种很有效的方法，是对污染土壤生物修复的一种补充，使 污染土壤修复的系统化成为可能。淋洗法就是使用淋洗剂来清洗止壤，使土壤中污染物随淋 洗液流出，然后对淋洗液及土壤进行后续处理，从而达到修复污染土壤的目的。而淋洗剂的选 择是影响这一技术效率高低的主要因素之一・本文对目前淋洗剂的应用情况，作用机制进行 了总结和评价。探讨了天然有机酸、生物表面活性剂等对环境影响小的淋洗液的应用前景。 并根据“以废治污”的指导思想提出并分析了以柠檬酸废水和味精废水作为淋洗剂修复重金属 污染土壤的可行性。

关键词 淋洗剂，重金属污染，土壤，修复

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号1000-4890(2004)05-0145-05 **Advances in flushing agents used for remediation of heavy metal contaminated soil.** KE Xin1,2, LI Peijun1, GONG Zongqiang1, YIN Wei1,2, SU Dan1,2 *CInstitute of Applied Ecology, Chinese Acade­my of Sciences^ Shenyang* 110016, *China； 2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Bei­jing* 100039, *China). Chinese Journal of Ecology*, 2004, **23** (5 )： 145 - 149.

Soil flushing is an effective method for the remediation of soil contaminated by heavy metals, and it is an important complement to the bioremediation of contaminated soil and makes remediation of con­taminated soil more systematic. Flushing agents are the key to determine the washing efficiency. This paper reviews the status and mechanism of flushing agents. The application foreground of some new flushing agents such as organic acids and biosurfactants was discussed. At the same time, the feasibili­ty of citric acid wastewater and monosodium glutamate wastewater used for remediation of heavy metal-contaminated soils was analyzed as well.

**Key words** flushing agents, heavy metal contamination, soil, remediation.

**1**引吕

最近几十年来，全球人口快速增长，工业设施， 能源开发和市政建设也以惊人的速度发展。由于全 球工业化，致使大量具有潜在毒性的化合物排放到 生物圈，其中包括重金属，据粗略统计，过去50年 中，全球排放到环境中的镉达到2. 20 X 104 t，铜 9. 39X 105 t,铅 7. 83X 105 t 和锌 1. 35X 106 t［22］。 其中有相当部分进入了土壤，从而使部分地区的土 壤遭致污染，破坏了生态系统的正常功能，也对人体 健康造成了危害，因此对重金属污染土壤的治理和 修复，是十分紧迫的任务。目前对重金属污染土壤 的治理途径主要有两种：①改变重金属在土壤中的 存在形态，使其固定从而降低其在环境中的迁移性 和生物可利用性；②从土壤中去除重金属凹。淋洗 和淋滤的方法对于小面积重金属严重污染的地区的 修复效果较好。但目前国内外土壤淋洗法原位修复 的研究基本上都处于实验室研究阶段，鲜有土壤淋 洗法原位修复的实际应用报道216,20,28］。本文介 绍了重金属污染土壤淋洗修复技术中有关淋洗剂的 使用情况，作用机制以及存在的问题和发展的方向。

**2** 土壤淋洗技术

**2. 1** 土壤淋洗法的定义

土壤是一种异源的、复杂的有机-无机复合体， 重金属以多种方式与土壤组分发生各种反应，包括 离子交换、吸附、沉淀和螯合作用。Evans［18］把土壤 固持金属的机制分为两大类：①离子吸附在土壤组 分的表面，②形成离散的金属化合物沉淀。土壤淋 洗是通过逆转这些反应过程，把土壤固相中的重金 属转移到土壤液相〔切。目前关于土壤淋洗法的定

义说法主要有以下几种：武晓峰等国认为淋洗法就 是通过注水的办法，冲洗土壤孔隙介质中残留的污 染物，使冲洗水流汇入地下水,然后回收冲洗水流以 达到修复污染土壤的目的。Sem豚等0］提出淋洗 法是一个从污染土壤、污泥、沉积物中去除有机和无 机污染物的过程，这个过程包括了污染土壤和淋洗 液间的高能量接触，并且认为,土壤淋洗是一个物理 和化学过程，能够实现某些危险物质的分离、隔离、 体积减少和危险物质的无害化转变。简言之，土壤 淋洗就是利用流体去除土壤污染物的过程，它可以 是原位修复，也可以是异位修复。土壤的污染源可 以是无机污染物或有机污染物，淋洗液可以是水、化 学溶剂或其他可能把污染物从土壤中淋洗出的流 体，甚至可能是气体［刃O

**2.2** 土壤淋洗的特点及应用

土壤淋洗法有多种实现形式，按场地可分为两 种，原位修复(in-situ)和异位修复(ex-situ)，异位修 复又可分为场外修复(on-site)和异地修复(off-site)。 与其他处理方法相比，淋洗法不仅具有可以去除土 壤中大量的污染物,限制有害污染物的扩散范围，还 具有投资及消耗相对较少，操作人员可不直接接触 污染物等优点。

土壤淋洗必须解决的问题是：①如果土壤淋洗 法只是一个物理过程，污染物只是发生了迁移，其毒 性没有下降，因此就涉及到了土壤/淋洗液的分离， 淋洗液/污染物的分离及淋洗液的循环利用；②如果 土壤淋洗过程中有化学过程，淋洗中使用的潜在有 害化学品可能难于从处理过的土壤中分离出来;③ 土壤淋洗的有效性还受如下条件制约a、污染物组 成复杂的影响;b、土壤中腐殖质成分的影响;c、溶剂 和土壤组分反应的影响d、土壤中大量的细粒径粘 土成分的影响同o

**-淋洗液 淋洗液**

| **惟备阶段** |  | **吐壤 淋洗** |
| --- | --- | --- |
| **污染土壤** |  |
| **污染土壤** | | 1 |

图**1** 土壤异位淋洗法流程图

**Fig. 1 Flow chart of soil ex situ washing process**

**2.3** 土壤淋洗法的局限性

①对质地比较粘重，渗透性比较差的土壤修复 效果比较差;②目前使用效果比较好的淋洗剂价格 都比较昂贵，无法用于大面积的实际修复中；③淋洗 出的含重金属的废液的回收处理问题，及由于淋洗 剂的残留而可能造成的土壤和地下水的二次污染问 题⑺。

可见，在某些条件下，由于土壤污染物的成分、 理化性质、毒性特征及土壤条件的限制，单纯采用物 理化学方法或生物修复法都不可能完全达到效果。 因此在选择修复技术时，应根据污染物的性质、土壤 条件、污染程度、预期的修复目标、时间限制、成本、 修复技术的适用范围等因素加以综合考虑，选择最 适的修复技术或其组合。在实际应用中两种甚至两 种以上修复技术的组合可以达到取长不短，高效、低 耗的双重效果⑹。

**3**淋洗剂的类别及其评价

**3.1**无机淋洗剂

酸、碱、盐等无机化合物相对其它淋洗剂具有成 本较低，效果好，作用速度快等优点。其作用机制主 要是通过，酸解、络合或离子交换作用来破坏土壤表 面官能团与重金属形成的络合物，从而将重金属交 换解吸下来，进而从土壤溶液中溶出。Tampouris 等**©I**通过土柱实验，研究了以HC1 + CaCl2溶液作 为淋洗剂去除污染土壤中的重金属。结果表明，该 淋洗剂对Pb的去除率为94%，对Zn的去除率为 78%，对Cd的去除率为70%，证明HC1和CaCl2溶 液配合使用对修复重金属污染土壤是非常有效的。 Alam等小］通过批处理实验研究了磷酸盐对土壤中 碑的去除率，表明磷酸盐对铁铝结合态的碑有较高 的去除率，去除率可以达到40%以上，而对于残余 态的碑无明显效果。

虽然这种淋洗剂对重金属的去除效果好，但其 使用带来的负面影响也是相当严重。如用酸溶液淋 洗污染土壤时，由于土壤中重金属的溶解主要受pH 值控制，被酸化土壤的pH值只有达到一定程度，通 常pH<3或4时，大部分重金属才以离子形态存 在，但过高的酸度会严重地破坏土壤的理化性质，使 大量土壤养分淋失，并严重破坏土壤微团聚体结构。 另外由于其自身的性质使其无法再利用，同时在淋 洗过程中还会产生大量废液，增加后处理成本。这 都限制了其在实际修复中的应用。

**3.2**人工螯合剂

常用的螯合剂大致可分为人工螯合剂和天然螯 合剂两类。人工螯合剂包括：乙二胺四乙酸(ED- TA)、轻乙基替乙二胺三乙酸(HEDTA)、二乙基三 乙酸(NTA)、乙二醇双四乙酸(EGTA )、乙二胺二乙 酸(EDDHA)、环已烷二胺四乙酸(CDTA)等。天然 有机螯合剂包括:柠檬酸、苹果酸、丙二酸、乙酸组氨 酸以及其他类型天然有机物质等**M**。

螯合剂的作用机理就是首先通过螯合作用，将 吸附在土壤颗粒及胶体表面重金属离子解络下来， 然后在利用自身强的螯合作用和重金属离子形成强 的螯合体，从土壤中分离出来。EDTA等人工合成 的有机螯合剂能在很宽的pH范围内与大部分金属 特别是过渡金属形成稳定的复合物，不仅能解吸被 土壤吸附的金属，也能溶解不溶性的金属化合物，现 以证明EDTA是最有效的螯合提取剂。

Sun等**0］**通过批处理实验和土柱实验，研究了 EDTA对法国和英国等地4种土壤中Zn、Cd、Cu、 Pb的去除率，结果表明在批处理中EDTA对Zn、 Cd、Cu、Pb，4种重金属的提取效率相似;在土柱实 验中，对Cu的提取效率最大，Pb的提取效率最低。 重金属形态的易变性、土壤对重金属吸附解吸的动 力学和淋洗剂的添加方式是影响EDTA淋洗效率 的主要因素。Andrew Hong ^［12］研究了用作为淋 洗剂修复重金属污染的土壤以及在修复过程中DT- PA的生物稳定性，表明DTPA是和EDTA 一样的 具有强螯合作用和重复利用性的螯合剂，并且具有 一定的生物稳定性，可以做为修复重金属污染土壤 的淋洗剂。

人工螯合剂不但价格昂贵，而且生物降解性也 较差，在淋洗过程若残留在土壤中很容易造成土壤 的二次污染，同时还可能对地下水造成污染。另外， 在含有重金属的螯合剂的回收上还存在许多未解决 的技术问题，这也限制了其在实际修复中的应用。 **3.3**阳离子型表面活性剂

表面活性剂按其所带电荷不同，可分为阳离子 表面活性剂和阴离子表面活性剂两种类型。其除了 可以用于治理有机物污染的土壤，还能有效去除土 壤中某些重金属。阳离子表面活性剂的作用机制是 通过改变土壤表面性质，来促进金属阳离子从固相 转移到液相中，这种转移是通过离子交换作用来实 现的。阴离子表面活性剂的作用机制是先通过吸附 作用吸附到土壤颗粒表面再与金属发生配合作用， 使金属溶于土壤溶液中。

采用表面活性剂作为重金属的去除试剂是近年 来开始研究的新技术。美国的Kini\*^］研究了季胺 型表面活性剂对土壤中微量金属阳离子的解吸作 用。结果表明，当表面活性剂的吸附作用等于或超 过土壤阳离子交换量时，表面活性剂能显著促进微 量金属阳离子的吸附作用，而且，表面活性剂的链越 长，效应越高。虽然阳离子表面活性剂能在一定程 度上去除土壤中重金属，但其生物降解性差，在淋洗 过程中容易残留，易造成土壤的二次污染。

可见只有选择同时具备以下性能的淋洗液：① 对土壤的理化性质没有强的破坏作用；②使用的淋 洗剂必须价钱比较经济具有实用性；③对土壤中的 重金属有很强的溶解能力；④淋洗剂和重金属的结 合体易于分离可以往复利用并不对环境造成二次污 染，才能最大限度的减轻淋洗液在修复过程中对土 壤生态环境带来的负面效应。因此基于以上考虑， 一些天然的有机物质如:有机酸、生物表面活性剂等 逐渐为人们所重视。

**3.4**天然有机酸

有机酸等天然螯合剂主要通过与重金属形成络 合物而促进难溶态重金属的溶解，从而增加了重金 属元素从样品中的转化，它通常有三种作用模式:① 有机酸与重金属络合形成带正电荷的金属配合物而 与土壤发生离子交换；②有机酸在土壤表面吸附以 后，其本身的功能性官能团与重金属发生络合形成 三元配合物;③有机酸与重金属之间发生配位作用， 其产生的配合物不在土壤中发生吸附，从而降低土 壤颗粒对重金属的吸附⑷。

魏世强等**［10］**研究了天然有机物胡敏酸和富里 酸,螯合剂EDTA和DTPA和4种简单有机酸对紫 色土 Cd的溶出效应和吸附解吸行为的影响。结果 表明，供试8种有机物均能显著促进Cd从紫色土 中的溶出。作用大小顺序为:EDTA>DTPA>柠檬 酸〉胡敏酸〉草酸〉富里酸〉酒石酸上水杨酸。 Wasay等回】研究了不同种类有机酸对不同质地土 壤中重金属的去除率。结果表明，柠檬酸、酒石酸、 草酸+柠檬酸对粘质土壤Cr, Mn, Hg和Pb的去除 率分别为43%〜45%，37%〜41%，91%〜92%， 75%；对壤质土壤柠檬酸可以去除98%的Cd和 89%的Pb,酒石酸可以去除91 %的Cd和87%的 Pb；对于砂质土壤柠檬酸和酒石酸对重金属Cd、 Cu、Pb、Zn的去除率分别为84%〜91%，73%〜 84 %，56 % 〜70 %，72 % 〜81 %。

另外天然有机酸除了对土壤中重金属有一定清 除能力外，其生物降解性也很好，对环境无污染。因 此这一类物质的应用必将为淋洗法修复重金属污染 土壤提供更广阔的应用前景。

**3. 5**生物表面活性剂

生物表面活性剂是由微生物、植物或动物产生 的天然表面活性剂。它们通常比合成表面活性剂的 化学结构更为复杂和庞大，单个分子占据更大的空 间，因而临界胶束浓度较低，清除土壤中一些种类的 重金属效果较好，且具有阴离子特性，低成本，易降 解，表面活性大的特点。因而生物表面活性剂用于 清除土壤重金属污染具有独特优点，在污染土壤修 复中有良好应用前景⑺。

David等［⑸认为生物表面活性剂能被生物降 解;表面活性剂的种类多，对不同重金属具有各自的 专一性;生物表面活性剂在污染土壤中能自发产生 再络合去除重金属。他们通过批实验和土柱实验研 究了一种生物表面活性剂对Cd2+>Pb2+和Z1?+的 络合能力及络合机理，供试土样为砂壤土，有机质含 量为0.11%。所有的络合实验都在pH = 6. 8的缓 冲溶液中进行。结果表明，表面活性剂能和阳离子 交换树脂竞争吸附金属离子，当表面活性剂的浓度 为 4. 2 mmol 88 % 〜97 %的 Ccp+ 能被其络

合;表面活性剂对土壤中的重金属具有解吸作用，而 且，当有重金属存在的情况下表面活性剂本身在土 壤上的被吸附较弱。Tan Hua等㈢研究了由*pseu­domonas aeruginosa* ATCC7027产生的一种阴离子 型生物表面活性剂对Cd的络合作用，试验在pH = 7. 0的缓冲溶液中进行，结果表明，每个表面活性剂 分子能络合0. 2个Cd2+,而且可采用加酸沉淀再分 离的办法将表面活性剂从Cd?+的络合物中分离并 回收。Catherine等【°用批处理实验研究了液态缩 氨酸生物表面活性剂对污染土壤和沉积物中重金属 的去除情况，研究表明，0. 25 %表面活性剂加0. 1 % 的NaOH能从土壤中去除25 %的Cu和6%的Zn； 从沉积物中去除15 %的Cu和6%的Zno

**3. 6**有机废水作为淋洗液

根据“以废治污”的指导思想，陈同斌等M探索 了柠檬酸废水、味精废水等行业废水活化土壤重金 属、促进植物吸收重金属的可行性。发现味精废水 具有良好的促进香根草对重金属铜锌、遏兰菜对镉 的富集。由于这两种有机废水对土壤中的重金属活 化效果良好，而我国每年均产生大量的味精废水和 柠檬酸废水，这两类废水又均为高浓度有机废水、直 接排放将严重污染环境，如能将这两种有机废水作 为淋洗液应用到重金属污染土壤中，即可节省废水 处理的投入，又可清洁土壤，实在是一举两得的好办 法。但目前这种想法还很不成熟，还需要大量的试 验加以研究验证。

**4**结论与建议

重金属污染土壤淋洗法修复技术中，淋洗剂的 选择是影响这一技术应用的限制性因素之一。然而 目前应用的各种类型的淋洗剂都存在一定缺点和局 限性，如人工螯合剂和表面活性剂在土壤中残留引 起的二次污染问题;无机酸淋洗时对土壤结构和肥 力的破坏等。因此新型淋洗剂的开发，及原有淋洗 剂的改进，已成为今后淋洗修复技术中的研究重点。

天然有机酸、生物表面活性剂等淋洗液对重金 属的清除能力比较稳定，即使在高pH下也有很高 的清除效果，除了可以与重金属形成可溶态的螯合 物外，还可使氧化物中固定的重金属释放出来。此 外，这些物质生物降解性好，对环境无污染。因此这 几类物质必将逐步取代无机酸，人工螯合剂等淋洗 液，为淋洗法修复重金属污染土壤提供更广泛的应 用前景。同时对柠檬酸废水、味精废水的开发也是 非常有意义的，如能将这个两种行业废水用作淋洗 液修复重金属污染的土壤，必将明显推动我国重金 属污染土壤的修复工作。

目前我国关于土壤淋洗的研究报道还比较少， 而我国土壤污染问题以成为限制我国农业可持续发 展的重大障碍之一，很多农产品都因重金属污染超 标而不能向西方国家出口。我国沈阳、广州、兰州等 许多地区，土壤及地下水污染已经导致癌症等疾病 的发病率和死亡率高于无污染的对照区，这些问题 一直未得到解决。如果土壤淋洗技术发展成熟，必 将会推动我国污染土壤的修复工作。

参考文献

［1］ 方晓航，仇荣亮.2002.有机螯合剂在鎳污染土壤植物修复中 的研究进展［J］.环境污染治理技术与设备,3(10)： 1〜5.

［2］ 李永涛，吴启堂.1997. 土壤污染治理方法研究［J］.农业环境 保护,16(8):118-122.

［3］ 朱利中.1999. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复［J］. 环境科学进展,7(2)：65~71.

［4］ 巩宗强，李培军，台培东，等.2002.污染土壤的淋洗法修复研 究进展［J］.环境污染治理技术与设备,3(7)：45~50.

［5］ 宋 静,朱荫湄.1998. 土壤重金属污染修复技术［J］ •农业环 境保护，17(6)：271 〜273.

［6］ 周东美，郑春荣，陈怀满，等.2002.镉与柠檬酸、EDTA在几种 典型土壤中交互作用的研究［J］ .土壤学报,39(1 )：29〜36.

［7］ 周启星.2002.污染土壤修复技术再造与展望［J］.环境污染治

理技术与设备,**3** (8)： 36 ~40.

1. 武晓峰，唐 杰，藤间幸久.2000. 土壤、地下水中有机污染物 的就地处理[J].环境污染治理技术与设备,4(1)：46~51.
2. 夏星辉，陈静生.1997. 土壤重金属污染治理方法研究进展 [J] •环境科学，18(3)：72 〜76.
3. 魏世强，木立坚,青长乐.2003.几种有机物对紫色土镉溶出效 应与吸附-解吸行为影响的研究[J] . 土壤学报，40(1)： 110〜 117.
4. Alam MGM, Tokunaga S, Maekawa T. 2001. Extraction of ar­senic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate [J] . J. *Chemosphere,* **43：** 1035 ~ 1041.
5. Andrew Hong PK, Chelsea Li. 2002. Feasibility of metal recovery from soil using DTPA and its biostability [ J] . *Hazardous.* M〃ei,B94：253 ~272.
6. Catherine NM, Raymond NY, Bernard FG. 2001. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants[ J] . *Haz. Mat.,* **85：** 111-125.
7. Cheng TB, Integrated V. 2003. Technique for remediation of heavy metal contamination[ A] : Potential and Practice. Proceed­ing of the Third International Conference on Vetiver and Exhibi­tion, Guangzhou, China, Oct. 2003. [ C] . Beijing： Agriculture Press, 428 -438.
8. David C. Herman. 1995. Removal of cadmium Lead and zinc from soil by a Rhamnolipid biosurfactant [ J] . J. *Environ . Sci. Tech - nol,* **29**(9).2280 -2285.
9. Dierkes F, Haegel FH, Schwuger MJ. 1998. Low temperature micromulsions for the in situ extraction of contaminants from soil [J] *.J. Colloid Surface A : Physicochem . Eng. Aspects,* **141** (2)： 212 -225.
10. Elliott HA, Brown GA. 1989. Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb polluted soils [J] . J. *Water. Air. Soil. Poll.***, 45：** 361 ~369.
11. Evans LJ. 1989. Chemistry of metal retention by soils [ J] *.J. En­viron .Technol.,* **23：** 1047 - 1056.
12. Kimf FH. 1995.Desorption.of.biosurfactant on trace metals[J] *.J.*

SoZZ. Sic., 59(2)：380 〜387.

1. Mann MJ. 1999. Full-scale and pilot-scale soil washing[ *J] . J. Haz. Mat.,* ***66*** *G* ~3)：119~136.
2. Semer R, Reddy KR. 1996. Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam [ J] . *J. Haz. Mat***., 45：** 45 ~47.
3. Singh OV, Labana S, Pandey G, *et. al.* 2003. Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil[ J] . *Appl. Microbol. Biotechnol***., 61** ： 405 ~412.
4. Sleep BE, McClure PD. 2001. Removal of volatile and semivolatile or­ganic contamination from soil by air and stream flushing[ J] *.J. Con­tain .Hydrol.,* 50(1 ~2)： 21 ~40.
5. Sun B, Zhao FJ, Lombi E, *et al.* 2001. Leaching, of. heavy, met­al, from. contaminated soil using EDTA[ J] . *J. Environ . Poll.,* **113：111** ~120.
6. Tampouris S, Papassiopi N 1.2001. Removal of contaminant met­als from fine grained soil using agglomeration chloride solutions and pile leaching techniques[ J] . *Haz . Mat.***, B84:** 297 ~319.
7. Wasay SA, Barrington S, Tokunaga. S. 2001. Organic acids for the in situ remediation of soil pollution by heavy metals： soil flushing in columns [J] *.J. Water, Air, Soil. Poll.,* **127：** 301 ~ 314.
8. Tan Hua. 1994. Complexation of cadmium by a rhamnolipid bio­surfactant [J] . *J. Environ. Sci. Technol.,* **28** (13 )： 2402 ~ 2406.
9. Udell KS, Grubb DG, Sitar N. 1995. Technologies for in situ clean up of contaminated sites [ J] . J. *Cent. Eur. Public.* Hea/仏，3(2)： 67 〜76.

作者简介 可 欣，男,1978年生，中国科学院沈阳应用生 态研究所在读博士研究生。研究方向为重金属污染土壤修 复 o E-mail： kexin57612 @iotmail. com

责任编辑王伟

\*国家自然科学基金项目(20277040)、国家自然科学基金重点资助 项目(20337010)。

\* \* \*通讯作者

收稿日期：2004-04-25 改回日期：2004-06~28