

有机修复剂在重金属污染土壤修复中的应用*

孙小峰^{1,2} 吴龙华^{1,*} 骆永明¹

(¹中国科学院南京土壤研究所土壤与环境污染修复研究中心,土壤与农业可持续发展国家重点实验室,南京 210008; ²中国科学院研究生院,北京 100049)

【摘要】 有机修复剂在重金属污染土壤修复中具有举足轻重的作用. 本文结合国内外研究进展,从土壤重金属污染修复中有机修复剂应用的发展状况、应用机理、优缺点、影响因素以及成功实例等几个方面论述了国内外有机修复剂的研究现状,列举了几种应用较为广泛的有机修复剂(如氨基多羧酸、有机酸、有机质、生物乳化剂等)的最新研究进展,总结了影响有机修复剂使用的主要因素,指出了目前有机修复剂在实际应用中可能存在的问题,同时对今后发展方向进行了展望.

关键词 土壤 重金属污染 修复 有机修复剂

文章编号 1001-9332(2006)06-1123-06 中图分类号 X53 文献标识码 A

Application of organic agents in remediation of heavy metals- contaminated soil. SUN Xiaofeng^{1,2}, WU Longhua¹, LUO Yongming¹ (¹State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; ²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2006, 17(6): 1123 ~ 1128.

Organic agents play an important role in the remediation of heavy metals - contaminated soil, and their introduction into practice is a promising strategy to develop an efficient solution for this remediation. This paper summarized the research advances in the application of organic agents to the remediation of heavy metals- polluted soil, including their action mechanisms, advantages and disadvantages, and factors affecting their efficiency. The commonly used organic agents, such as aminopolycarboxylic acid, organic acid, humic acid, biosurfactants, etc., were introduced, and the prospects of organic agents' application were discussed.

Key words Soil, Heavy metal contamination, Remediation, Organic agents.

1 引言

土壤重金属污染是指由于人类活动将重金属加入到土壤中,致使土壤中重金属含量明显高于其自然背景含量,并造成生态破坏和环境污染恶化的现象. 通常所指的重金属元素除指比重 > 5 g · cm⁻³ 的金属(约 45 种)外,还包括类金属元素 As^[10]. 尽管 Mn、Cu、Zn 等重金属是生命活动所需要的微量元素,但是大部分重金属(如 Hg、Pb、Cd 等)并非生命活动所必需,而且所有重金属超过一定浓度都对人体有害. 重金属不仅引起土壤污染,而且以各种化学状态或化学形态存在,在进入环境或生态系统后会存留、积累和迁移,直接或间接地危害人类和整个生态环境的健康,也就是说土壤重金属污染影响整个人类生存环境的质量^[10,71]. 保持生态环境健康,特别是保持土壤的生态,使之可持续地被人类所利用,已是迫在眉睫的历史任务.

目前,对重金属污染土壤的治理方式主要有工程措施、化学改良、农艺措施和生物修复 4 大类,但是很多处理方式都需要利用有机修复剂来提高修复效果. 有机修复剂主要是指含碳、氢的一类化合物,在土壤重金属污染修复中络合、固定重金属污染物的作用,而部分有机修复剂对生

物还有一定的解毒作用. 随着科技的进步和新技术的不断涌现,应用于土壤污染修复的新型制剂不断增多,在土壤环境保护中发挥了重要作用. 本文将着重介绍重金属污染土壤修复中主要应用的有机修复剂及研究进展.

2 有机修复剂的主要类型及其应用

2.1 氨基多羧酸

氨基多羧酸(aminopolycarboxylic acid, APCAs)主要有乙二胺四乙酸(EDTA)、羟乙基替乙二胺三乙酸(HEDTA)、二乙基三胺五乙酸(DTPA)、乙二醇双四乙酸(EGTA)、氨基三乙酸(NTA)、乙二胺二乙酸(EDDHA)、环己烷二胺四乙酸(CDPA)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)等^[5]. APCAs 去除金属离子主要是以下几个方面作用: 1) 解吸或提取土壤中的金属离子; 2) 沉淀或吸附土壤中的金属离子,降低毒性. 在土壤淋洗液中,APCAs 主要用作洗脱剂. Davis 等^[16] 利用 EDTA 淋洗含 Cr 土壤取得了良好的效果,90% 的 Cr²⁺ 被

* 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410809)、国家高技术研究发展计划项目(2004AA649050)和国家自然科学基金委员会杰出青年科学基金资助项目(40125005).

** 通讯联系人. E-mail: lhwu@issas.ac.cn

2005-06-20 收稿, 2005-12-21 接受.

去除。EDTA、EDDS、IDSA、NTA 都可作为洗脱剂,而后三者由于生物可降解,所以成为其在EDTA 替代品^[13,59]。

电动修复技术最早出现于1992年,并在1995年被申请为专利(PCT/DK95/00209)^[48]。由于各地土壤性质不同,造成重金属在土壤中心行为也不同,因此需要添加 APCAs,促进土壤重金属了解吸,增加土壤溶解态浓度。在电动修复中,添加 EDTA,可增加 Cu 在土壤溶解态浓度, Cu 去除率可达 80%^[48]。

在植物修复中,APCAs 作为金属螯合剂而被广泛应用。Grcman 等^[21]在比较 EDTA 和 EDDS 对大白菜 (*Brassica rapa* L.) 吸收 Pb、Zn、Cd 的影响时发现,处理效果最好的是 10 mmol kg⁻¹ EDTA 和 10 mmol kg⁻¹ EDDS, Pb 在叶中的浓度与对照相比分别增加了 94 和 102 倍。其它实验也表明,EDTA 对 Pb 螯合具有诱导作用^[3,29,33,72]。Wu 等^[73]实验表明,EDTA 可以增加印度芥菜 (*Brassica juncea*) 地上部 Cu 和 Pb 含量,分别是对照的 2 倍和 3 倍。还有许多关于 EDTA 应用于其它重金属污染修复事例,如 Cd^[4,31]。但从环境友好性角度来讲,EDDS 是更为合适的螯合剂。EDDS 对土壤微生物活性和土壤中微生物群落影响较小,而且它的螯合效果不逊于 EDTA^[21]。EDTA 和 EDDS 对不同金属离子的螯合效果不同。对 Cu、Zn、Ni, EDDS 的活化效果要高于 EDTA,但是对 Cd、Pb 来说,EDTA 的效果要好些^[38,40]。无论实验室还是在室外试验中,EDDS 的降解速率都要比 EDTA 高^[40,41]。Mitsubishi Rayon 公司发明了两种可生物降解螯合剂,即解聚果胶酸 (depolymerized pectic acid) 和 ASDA (L-asparaginic-N, N-diacetic acid)。ASDA 具有与 EDTA 类似化学结构,可以提高土壤水溶性金属浓度,但用量较高^[22]。

2.2 有机酸

一些低分子量有机酸,包括柠檬酸、苹果酸、丙二酸、乙酸、组氨酸以及其它天然低分子量有机酸等,能促进金属离子解吸附作用,通过与金属离子形成可溶性络合物来增加金属离子活性和移动性,其解吸作用由有机酸浓度、土壤类型等条件决定。

Elliott 等^[19]发现,当土壤中存在氯化物时,草酸是一种相当优秀的提取剂,特别是对 Zn,但是对 Pb 不适用。当 Zn 不是以残留态存在时,1.0 mol L⁻¹ 草酸能从污染土壤中提取 80% 的 Zn。Huang 等^[28]利用柠檬酸处理 U 污染土壤后,印度芥菜和中国白菜地上部 U 浓度从不足 5 mg kg⁻¹ 增加到了 5 000 mg kg⁻¹ 以上(土壤中浓度为 750 mg kg⁻¹)。电动修复 Cu 污染土壤时,可利用柠檬酸及其盐组成清洗剂。柠檬酸不仅对目标污染物有很高的溶解度和缓冲容量,保证电修复过程中 pH 值的稳定,避免目标组分发生沉淀,而且由于具有较好的环境安全性,可避免二次污染^[6,50]。在电动修复 Pb 污染土壤时,Neilson 等^[45]利用盐酸和乙酸,使参与电极反应的电极去极化。一方面,乙酸对环境较安全,且不完全解离;另一方面,乙酸具有解毒作用,可降低重金属离子对土壤微生物和植物的毒性^[14,37]。草酸铵也是非常有效的重金属离子活化剂,在电动修复中能很好地活

化 Cu 和 Cr^[48]。

2.3 有机质

在土壤修复中有机质的主要作用有:1) 吸附作用,固定土壤中的重金属离子;2) 改良作用,使污染物(主要是重金属)的生物有效性降低。可以用来治理污染土壤的有机质主要有腐殖酸、有机肥等。

腐殖酸能与重金属离子形成螯合物,从而使重金属离子更有利于吸附在土壤颗粒上^[49]。添加含 Fe 和 Mn 的腐殖酸盐后,土壤中的有效态浓度从 96 μg L⁻¹ 降至 55 和 7 μg L⁻¹,植物中 Mo 含量降至原来的 40% 和 75%^[46]。添加外源腐殖酸后,土壤中的有效态和可提取态重金属减少,有利于防止重金属离子移动造成环境污染^[9,23]。实验发现,胡敏酸在低 pH 状态下能降低 Cd 的毒性,同时为微生物提供 N 源,是镉离子良好的好吸附剂^[36]。

1997~1998 年美国农业部、华盛顿大学和美国环保署将多种混合物(包括木屑、纸浆、纸屑和堆肥)作为生物固化物,加入到表层土壤和底质材料中,发现添加这种生物固化物不仅降低了表层和亚表层金属的生物可利用性(只有 3 年前的 50%),而且调节了土壤 pH 值,减少了土壤侵蚀,有利于植物生长。在这种土壤上种植的植物生物量逐年上升^[63]。许多试验证明,有机肥可以减少重金属离子交换态含量,降低其生物有效性,减少植物对金属离子的吸收^[11,12,20,25]。

2.4 生物乳化剂

生物乳化剂是细菌在外部环境中(例如光照作用下),在细胞表面产生荚膜或粘液层,由荚膜物质或粘液层不断地向周围释放的产物。根据分子量,生物乳化剂可分为低分子量和高分子量两种。其中低分子量生物乳化剂就是生物表面活性剂,高分子量生物乳化剂就是生物聚合物。

生物表面活性剂主要有 Surfactin、鼠李糖脂、槐子糖脂,前者由细菌产生,后两者由酵母产生。这 3 种表面活性剂有利于去除重金属和石油复合污染土壤中的重金属^[42]。Mulligan 等^[43]发现,利用由细菌 *Bacillus subtilis* 产生的表面活性剂 Surfactin (0.1%) 冲洗重金属和石油复合污染土壤(Zn 890 mg kg⁻¹, Cu 420 mg kg⁻¹, 12.6% 油脂) 1~5 遍,可以除去 6%~25% 的 Zn, 25%~70% 的 Cu, 5%~15% 的 Cd。这些表面活性剂是可生物降解的且生物毒性较小。鼠李糖脂也是应用较广的生物螯合剂,适用于 Cu、Pb、Cd、Hg 污染土壤的淋洗修复^[47,54,58]。Neilson 等^[45]尝试用羧甲基-β-环糊精(CMCD)作为冲洗剂处理 2 种 Pb 污染土壤,经多次的连续冲洗,CMCD 能分别去除 5% 和 13.4% 的 Pb,与 DTPA 和鼠李糖脂相比去除效率较低,但是在 10 次抽提后,CMCD 同鼠李糖脂一样仍能从土壤中提取 Pb。因此,CMCD 同鼠李糖脂一样是一种环境友好的没有破坏力的具有广泛应用功能的生物淋洗剂^[8,45,66,67]。

生物聚合物中有效成分相互作用产生聚合阴离子,具有生物吸附作用,可固定土壤污染物^[53,60,61]。生物聚合物能够固持土壤,防止污染物淋溶,同时很容易被土壤微生物降解。

解或是分解为一种的化合物^[17].可应用于土壤污染修复.生物聚合物主要有几丁质、壳聚糖、变性淀粉、纤维素、聚合海藻糖等.

在土壤污染修复中,生物聚合物主要应用于化学可渗透性栅技术(PRB技术),或应用于增效.Day等^[17]认为,生物聚合物不会影响土壤的pH值,也不会降低介质的惰性,所以在PRB技术中可以把生物聚合物注入泥浆槽,聚积污染物,从而降解、去除或固定污染物.目下的Cantrell等^[7]利用高分子聚合物(乙烯基聚合物、黄原胶、羧甲基纤维素)的稀释特性,改良Fe⁰胶体的性质,使之具有良好的流动性,减少土壤溶液中重金属离子的活动性.

2.5 其它

除上述几种主要的有机修复剂以外,人们还发现了其他一些有实用前景的有机修复剂,如螯合纤维、聚合物、根系分泌物、表面活性剂等.

螯合纤维是近年来发展的一种新型配位聚合物,可与多种金属离子进行交换和配位反应.吕瑶皎等^[39]的研究表明,在试验中合成的含有胺基和胺胺基的螯合纤维对多种金属有较强的吸附能力,特别是对Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Cr³⁺、Hg²⁺、Zn²⁺等重金属离子的选择性强,吸附量大,去除率高,被吸附的金属可用溶剂洗脱回收,螯合纤维能循环使用.

由于化工合成技术的不断创新,越来越多的人工合成聚合物应用于重金属离子的吸附,如羧甲基纤维素接枝聚磺甲基化丙烯酸酰胺^[34]、纤维素蛇壳树脂^[27]、巯基树脂^[26]等.Metaset-Z也是一种人工合成的多聚物,对Pb的亲合能力很强,每1mg的Metaset-Z能结合0.4mg的Pb.因此,Metaset-Z适用于Pb污染土壤的淋洗修复^[31].

一般认为,植物根系分泌物对重金属有一定活化作用.海州香薷(*Elsholtzia splendens*)和鸭跖草(*Commelina communis*)的根系分泌物能在一定程度上活化Cu,增加Cu的植物有效性和植物对Cu的吸收,从而提高植物修复效率^[55].

添加阴离子和非离子表面活性剂能加强对Cd、Pb、Zn的解吸附能力,与阳离子表面活性剂的作用恰恰相反;同时添加EDTA,则解吸附能力加强.在表面活性剂/EDTA体系中,对重金属离子的解吸能力大小依次为Cd>Pb>Zn^[18].

3 有机修复剂作用于重金属的机理

3.1 络合作用

有机修复剂可打破重金属离子在土壤水溶液和固相之间的平衡,即通过配体交换反应,分解土壤中的金属,从土壤固相中解吸重金属离子^[45,48,59].Elliott等^[19]提出,EDTA所能活化的金属主要是可交换态、有机结合态和碳酸盐结合态,对氧化态和残渣结合态却毫无作用.而且EDTA的作用因重金属和土壤类型不同而不同^[2].

3.2 生物作用

有机修复剂可减轻重金属对植物的毒害作用.加入EDTA不仅能使CAT、POD酶的活性基本恢复,而且能降低Hg引致的玉米(*Zea mays* L.)幼苗组织中的丙二醛含量升高,

降低细胞膜脂过氧化水平,缓解Hg对细胞膜的破坏作用^[35].实验证明,螯合剂在植物体内充当了配位体的作用.金属螯合物被植物根吸收、运输,积累在茎叶部^[65].

3.3 屏障作用

将污染物富集到有机粘土的吸附区,然后利用各种物理、化学和生物方法降解.微生物及其产生的生物聚合物可作为阻塞剂,用于形成大面积不透水的屏障.生物聚合物能与金属、土壤颗粒和其他生物聚合物结合,形成相互交叉联系的渗透网状结构,从而包裹住污染物^[32].

3.4 固定作用

固定可分为物理固定和化学固定.物理固定就是将重金属固定在土壤晶格中,降低重金属的迁移能力^[23,74].化学固定就是通过改变重金属的形态和价态,降低其生物毒性和迁移性,从而达到控制污染,改良土壤的目的^[36].但是,As、Cr⁶⁺、Hg不适合应用于固定,因为这些金属离子的水溶性较差^[44,62].

4 影响修复的主要因素

4.1 修复剂本身的性质

修复剂的性质包括结构类型、浓度、温度、使用时间、生物降解性等.用Na₂EDTA(0.2%W/W)和柠檬酸钠(0.2%W/W)处理Pb含量为65200mg·kg⁻¹的土壤,Na₂EDTA能使玉米地上部组织中Pb含量达到674mg·kg⁻¹,而柠檬酸钠只有392mg·kg⁻¹^[4].属同分异构体的EDTA和EDDS,当配位体过量时,EDTA⁴⁻的络合能力要大于EDDS⁴⁻,而当过量配位体减少时,EDDS⁴⁻对Cu的络合能力要大于EDTA⁴⁻^[70].腐殖酸对重金属离子的固定作用取决于添加外源腐殖酸的量及使用时间的长短^[23].

4.2 重金属离子的特性

重金属离子多种多样,结构各异,特性不同.土壤中Cu和Cd主要为有机结合态、水溶态和可交换态,Cu主要为有机结合态和可交换态,而Pb的移动性很差.由于有机结合态和移动性较差的重金属生物可利用性很低,所以对这部分重金属污染土壤进行修复,从经济和可行性方面来说都是不可取的^[44].Jensen-Spaulling等^[30]利用根瘤菌产生的多聚物解吸附土壤中的重金属,Cu、Pb是对照的2~4倍,但是Cd、Zn与对照相差不大.

4.3 被污染土壤的理化性质

调控土壤的理化性质可以提高修复效果.获得修复的最佳条件是修复工程的重要组成部分,也是在修复技术研究中必须解决的关键问题.调控的主要理化性质有土壤水分、pH值、氧化还原电位、氧含量、温度、阳离子交换值等.

无论是水溶性或是结合在矿物表面的腐殖酸,都能影响重金属在土壤中的迁移,但效果因土壤类型和pH值的不同而不同,如Cu²⁺随着可溶性腐殖酸浓度的增加在所有矿物上的吸附量也快速增加,而Pb²⁺只有在高岭土中吸附量增加了15%~20%,在砂土中却少量降低^[49].同样是添加50mmol·kg⁻¹的EDTA处理,不同的土壤修复效果不同:来自

Avey Lane 和 Ganges 的土壤, 用 2.5 mmol L^{-1} EDTA 提取的重金属总量 (Zn、Cd、Cu、Pb) 分别为 28.9 和 1.9 mmol kg^{-1} [57]。Tandy 等 [59] 通过试验发现, EDDS 在 pH 值为 7 时使用是最理想的, 因为此时 Cu、Zn、Pb 的提取效率较高, 同时 Ca、Fe 的流失较小。

4.4 对周围环境的影响

植物修复前应当考虑是否存在二次污染风险, 对土壤中微生物群落及其它生物是否有不良影响, 以及可能引起大量元素的流失。

人工合成的螯合剂在环境中不易降解, 而且由于螯合作用增加了重金属的迁移性, 有可能导致地下水污染。在 EDDS 作为唯一碳源和氮源的情况下, Cr(III)-EDDS、Fe(III)-EDDS、Pb-EDDS、Al-EDDS 和 Cd-EDDS 已经降解了, 但是 Cu-EDDS、Ni-EDDS、Co-EDDS 和 Hg-EDDS 却还未降解 [64]。虽然柠檬酸和酒石酸处理重金属污染土壤的机理很好, 但是引起大约 80% 的大量元素流失 [68]。

4.5 使用有机修复剂治理污染土壤的成本

有机修复剂的价格与使用成本是否低廉, 也是关系到污染修复是否能有效实施的重要因素。只有相对于其它修复方式及制剂更为低廉的修复成本, 才有可能使有机修复剂应用于实际。例如, EDDS 虽然是一种环境友好的螯合剂, 且螯合效果较好, 但是 $7800 \text{ US} \cdot \text{t}^{-1}$ 的购买价格以及使用时建造防渗层需要花费的大量费用, 影响了它的实际应用 [24]。而螯合效果较好的螯合剂对重金属的提取效果相对也要好, 这样才能减少在淋洗修复过程中大量的淋洗次数, 从而降低修复成本 [56]。

5 限制有机修复剂使用的因素

5.1 对生物的不利作用

对生物的不利作用包括对植物和土壤生物负面影响。研究表明, 使用螯合剂可能会影响作物的生长, 包括叶面的部分坏死、叶子的萎蔫和破裂、茎部的干裂、蒸腾作用和生物量的降低 [52]。生物试验证明, EDTA 的生物毒性较大 [15]。使用螯合剂, 还会导致土壤中的大量元素流失。以 EDTA 为例, 进入土壤的 EDTA 有 68% 与目标金属离子结合, 剩下 32% 则与其它离子结合 [73]。

5.2 引起环境富营养化

EDTA 和 NTA(都含 N) 的广泛使用, 可能会引起环境富营养化。虽然没有直接的试验和证据证明它们的富营养化作用, 但是室内试验表明, 两者在高浓度下对地表水有不良影响 [5]。

5.3 可移动金属离子的二次污染

EDTA 虽然化学稳定性较好, 不易被土壤微生物降解, 但是施用后很长一段时间, 甚至是植物收获 1 年后, 仍然在工作, 很可能引起重金属离子下渗, 污染地下水 [64, 69]。对螯合剂是否提高了植物提取效率仍存在争议。Wenzel 等 [69] 的试验证明, 虽然 EDTA 能显著增加 *Brassica napus* 地上部重金属浓度, 但不足以说明植物提取效率提高了;

EDGA 能显著增加金属离子的溶解性, 然而植物吸收量并没有相应地提高, 虽然增加了地上部和地下部中重金属含量的比值, 但是植物的生物量也相应地降低了 [52]。

6 研究展望

土壤污染修复在国内仍然处于起步阶段, 相关工作大部分是试验性的, 应用于实践操作的还很少, 还没有形成像国外那样成熟的土壤污染修复市场。随着土壤修复基础研究与应用的不断深入, 各种类型的修复技术日益增多, 修复技术也将逐渐走向成熟, 限制有机修复剂使用方面也在逐步地完善。大多数有机修复剂残留期较长, 不易降解, 本身会引起二次污染。有机修复剂对污染物的活化, 增加了污染物在土壤中的流动性, 在降水 and 灌溉条件下向深层土壤和地表水转移, 引起二次和三次污染。必须选择最合适的使用时期, 最大程度地提高修复效率, 同时减少有机修复剂在环境中的暴露时间和暴露剂量, 减轻对环境造成的威胁; 在修复污染土壤前, 必须进行经济可行性评估和环境影响评价, 特别是进行通过食物链进入生物体内风险评估, 制定修复行为规范和管理制度, 应杜绝盲目、不负责任的工程行为。有机修复剂活化污染物的同时, 也活化了土壤中的其他微量元素, 如 Fe、Mn、Ca、Mg 等, 从而可能导致植物营养缺乏。因此, 必须选择合适药剂, 在活化污染物的同时, 最大程度地减少其他金属被活化的几率, 保证植物的正常生长及植物修复效果。今后应深入研究有机修复剂植物修复的机理, 了解修复剂加入土壤后植物生理系统变化规律, 弄清植物吸收、运输和储藏重金属的机理, 以及植物的耐毒、解毒机理等, 进而增强修复效果; 研究对环境友好的有机修复剂。另外, 由于生物制剂本身的生物性来源, 其降解性、毒性要优于人工合成制剂, 今后应发展生物制剂, 提高生物制剂的效率。

参考文献

- 1 Acar YB, Alshawabken AN. 1993. Principles of electrokinetic remediation. *Environ Sci Technol*, **27**: 2638 ~ 2647
- 2 Barona A, Aranguiz I, Elias A. 2001. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: Implications for the effectiveness of further clean-up procedures. *Environ Pollut*, **113**: 79 ~ 85
- 3 Blaylock JM, Salt DE, Dushenkov S, et al. 1997. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environ Sci Technol*, **31**: 860 ~ 865
- 4 Bricker TJ, Pichtel J, Brown HJ, et al. 2001. Phytoextraction of Pb and Cd from a superfund soil: Effects of amendments and croppings. *J Environ Sci Health A*, **36**: 1597 ~ 1610
- 5 Bucheli-Witschel M, Engli T. 2001. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiol Rev*, **25**: 69 ~ 106
- 6 Cang L (仓龙), Zhou D-M (周东美), Deng C-F (邓昌芬). 2004. Effect of citric acid and EDTA on adsorption of chromium (VI) in yellow brown soil and red earth. *J Agro-Environ Sci (农业环境学报)*, **23** (4): 710 ~ 713 (in Chinese)
- 7 Cantrell KJ, Kaplan DL, Gilmore TJ. 1997. Injection of colloidal Fe⁰ particles in sand with shear-thinning fluids. *J Environ Eng*, **123**: 786 ~ 791
- 8 Chatain V, Hanna K, de Braue C, et al. 2004. Enhanced solubilization of arsenic and 2, 3, 4, 6 tetrachlorophenol from soils by a cy-

- clodextrin derivative. *Chemosphere*, **57**: 197 ~ 206
- 9 Chen H (陈宏), Chen Y-C (陈玉成), Yang X-C (杨学春). 2004. Regulation of phyto-availability of soil lead by chemical additives. *Ecol Environ* (生态环境), **13** (1): 9 ~ 10 (in Chinese)
 - 10 Chen H-M (陈怀满), Zheng C-R (郑春荣), Tu C (涂从). 1999. Heavy metal pollution in soils in China: Status and counter-measures. *AMBIO* (人类环境), **28** (2): 130 ~ 134 (in Chinese)
 - 11 Chen J-B (陈建斌). 2002. Effects of organic matter on forms of added Cu and Cd and their dynamic transformation in soil. *Agro-Environ Prot* (农业环境), **21** (5): 450 ~ 452 (in Chinese)
 - 12 Chen S-J (陈世俭). 2001. Effect of organic substances on plant growth in copper contaminated soils. *Rural Eco-Environ* (农业生态环境), **1** (1): 37 ~ 39 (in Chinese)
 - 13 Chen Y-C (陈玉成), Guo Y (郭颖), Wei S-P (魏沙平). 2004. Removal of Cd and Cr from municipal sludge by complexing of chelators and surfactants. *China Environ Sci* (中国环境), **24** (1): 100 ~ 104 (in Chinese)
 - 14 Chen Y-X (陈英旭), Lin Q (林琦), Lu F (陆芳), et al. 2000. Study on detoxification of organic acid to raddish under the stress of Pb and Cd. *Acta Sci Circum* (环境科学学报), **20** (4): 467 ~ 472 (in Chinese)
 - 15 Cooper EM, Sims JT, Cunningham SD, et al. 1999. Chelate-assisted phytoextraction of lead from contaminated soils. *J Environ Qual*, **28**: 1709 ~ 1719
 - 16 Davis AP, Matange D, Shokouhian M. 1998. Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column. *J Soil Contam*, **7**: 371 ~ 393
 - 17 Day SR, O' Hannesin SF, Lloyd M. 1999. Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. *J Hazard Mater B*, **67**: 285 ~ 297
 - 18 Dong RA, Wu YW, Lei WG. 1998. Surfactant enhanced remediation of Cadmium contaminated soils. *Water Sci Technol*, **37**: 65 ~ 71
 - 19 Elliott HA, Shastrri NL. 1999. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate. *Water Air Soil Pollut*, **110**: 335 ~ 346
 - 20 Elrashidi MA, Baligar VC, Korcak RF, et al. 1999. Chemical composition of leachate of dairy manure mixed with fluidized bed combustion residue. *J Environ Qual*, **28**: 1243 ~ 1251
 - 21 Greman H, Vodnik D, Velikonja-Bolta S, et al. 2003. Ethylenediamine disuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction. *J Environ Qual*, **32**: 500 ~ 506
 - 22 Guo XY, Katautshi I, Kenjie M. 2001. Removal of lead from vermiculite by using L-Asparaginic-N, N-diacetic acid, a novel biodegradable chelating reagent, and Depolymerized pectic acid. *Chem Lett*, **30**: 462 ~ 463
 - 23 Halim M, Conte P, Piccolo A. 2003. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere*, **52**: 265 ~ 275
 - 24 Hong PKA, Jiang WM. 2005. Factors in the selection of chelating agents for extraction of lead from contaminated soil: Effectiveness, selectivity, and recoverability. In: Nowack B, Vanbriesen JM, eds. *Biogeochemistry of Chelating Agents*. Washington DC: American Chemical Society. 421 ~ 434
 - 25 Hua L (华璐), Bai L-Y (白玲玉), Wei D-P (韦东普), et al. 2002. Combination of pollutants cadmium and zinc and its effects on Cd accumulation in wheat grain and adjustment by organic manure. *Agro-Environ Prot* (农业环境), **17** (2): 55 ~ 59, 62 (in Chinese)
 - 26 Huang H-L (黄海兰), Qu R-J (曲荣君). 2004. Adsorption of heavy metal ions by sulfhydryl-resin. *Ion Exc Adsorption* (离子交换与吸附), **20** (2): 113 ~ 118 (in Chinese)
 - 27 Huang H-L (黄海兰), Zhang C (张诚), Xu B (徐波). 2003. Adsorption properties for metal ions of snake-cage type chelation resin. *J Qingdao Univ* (青岛大学学报), **18** (4): 59 ~ 62 (in Chinese)
 - 28 Huang JW, Blaylock MT, Kapulnik Y, et al. 1998. Phytoremediation of uranium contaminated soils: Role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants. *Environ Sci Technol*, **32**: 2004 ~ 2008
 - 29 Huang JW, Chen J, Berti WR, et al. 1997. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environ Sci Technol*, **31**: 800 ~ 805
 - 30 Jensen-Spaulding A, Shuler ML, Lion LW. 2004. Mobilization of adsorbed copper and lead from naturally aged soil by bacterial extracellular polymers. *Water Res*, **38**: 1121 ~ 1128
 - 31 Jiang XJ, Luo YM, Zhao QG, et al. 2003. Soil Cd availability to Indian mustard and environmental risk following EDTA addition to Cd-contaminated soil. *Chemosphere*, **50**: 813 ~ 818
 - 32 Khachatorian R, Petrisor IG, Kwan C-C, et al. 2003. Biopolymer plugging effect: Laboratory-pressurized pumping flow studies. *J Petr Sci Eng*, **38**: 13 ~ 21
 - 33 Kos B, Lestan D. 2003. Induced phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers. *Environ Sci Technol*, **37**: 624 ~ 629
 - 34 Li J (李杰), Ma F-G (马凤国), Tan H-M (谭惠民). 2004. Preparation and adsorbing ability to Pb²⁺ of carboxylmethyl cellulose grafting sulformethyl polyacrylamide. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), **23** (5): 532 ~ 535 (in Chinese)
 - 35 Li Q-F (李清芳), Ma C-C (马成仓). 1997. The mitigation of EDTA on cell membrane and endogenous protective systems changes of maize seedlings caused by mercury. *Agro-Environ Prot* (农业环境), **16** (4): 165 ~ 167 (in Chinese)
 - 36 Liao M (廖敏). 2000. Effects of pH on toxicity of cadmium towards soil microbial biomass in the presence of organic acids. *Agro-Environ Prot* (农业环境), **19** (4): 236 ~ 238 (in Chinese)
 - 37 Liao M (廖敏), Huang C-Y (黄昌勇). 2002. Microbial biomass affected by cadmium with the occurrence of organic acids in red soil. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), **13** (3): 300 ~ 302 (in Chinese)
 - 38 Luo CL, Shen ZG, Li XD. 2005. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with NTA and EDDS. *Chemosphere*, **9**: 1 ~ 11
 - 39 Lü Y-J (吕瑶姣), Liu Y-L (刘跃龙), Zhang J-S (张季爽). 2001. Study on synthesis of chelating fibre and its adsorption to heavy metal ion. *Environ Expl* (环境与开发), **16** (2): 23 ~ 24 (in Chinese)
 - 40 Meers E, Ruttens A, Hopgood MJ, et al. 2005. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere*, **58**: 1011 ~ 1022
 - 41 Mestarinne S, Tuhkanen T, Aksela R. 2001. Photodegradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylenediamine disuccinic acid (EDDS) within natural UV radiation range. *Chemosphere*, **45**: 949 ~ 955
 - 42 Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. 1999a. On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil-contaminated soil. *Environ Prog*, **18**: 50 ~ 54
 - 43 Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. 1999b. Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *J Soil Contam*, **8**: 231 ~ 254
 - 44 Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. *Eng Geol*, **60**: 193 ~ 207
 - 45 Neilson JW, Artioli JF, Maier RM. 2003. Characterization of lead removal from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents. *J Environ Qual*, **32**: 899 ~ 908
 - 46 Neunhäuserer C, Berreck M, Insam H. 2001. Remediation of soils contaminated with molybdenum using soil amendments and phytoremediation. *Water Air Soil Pollut*, **128**: 85 ~ 96
 - 47 Ochoa-Loza FJ, Artioli JF, Maier RM. 2001. Stability constants for the complexation of various metals with a rhamnolipid biosurfactant. *J Environ Qual*, **30**: 479 ~ 485
 - 48 Ottosen LM, Kristensen IV, Pedersen AJ, et al. 2003. Electrolytic removal of heavy metals from different solid waste products. *Sep Sci Technol*, **38**: 1269 ~ 1289
 - 49 Petrov M, Kastelan-macan M, Horvat AJM. 1999. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles. *Water Air Soil Pollut*, **111**: 41 ~ 56
 - 50 Qian S-Q (钱暑强), Jin W-H (金卫华), Liu Z (刘铮). 2002. Removal of Cu²⁺ from clay by electroremediation. *J Chem Ind Eng* (化工学报), **53** (3): 236 ~ 240 (in Chinese)
 - 51 Rampley CG, Ogden KL. 1998. Preliminary studies for removal of lead from surrogate and real soils using a water soluble chelator: Adsorption and batch extraction. *Environ Sci Technol*, **32**: 987 ~ 993
 - 52 Römkens P, Bouwman L, Japenga J, et al. 2002. Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils. *Environ Pollut*, **116**: 109 ~ 121

- 53 Rosenberg E, Ron EZ. 1999. High-and low-molecular-mass microbial surfactants. *Appl Microbiol Biotechnol*, **52**: 154 ~ 162
- 54 Shi J-G (时进钢), Yuan X-Z (袁兴中), Zeng G-M (曾光明), et al. 2005. Removal of heavy metals from sediment by rhamnolipid. *Environ Chem (环境化学)*, **24** (1): 55 ~ 58 (in Chinese)
- 55 Shi J-Y (施积炎), Chen Y-X (陈英旭), Lin Q (林琦), et al. 2004. The influence of root exudates and microbe on heavy metal activity in contaminated soil. *China Environ Sci (中国环境科学)*, **24** (3): 316 ~ 319 (in Chinese)
- 56 Song J, Luo YM, Wu LH. 2005. Chelate-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil. In: Nowack B, Vanbriesen JM, eds. *Biogeochemistry of Chelating Agents*. Washington DC: American Chemical Society. 366 ~ 382
- 57 Sun B, Zhao FJ, Lombi E, et al. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ Pollut*, **113**: 111 ~ 120
- 58 Tan H, Champion JT, Artiola JF, et al. 1994. Complexation of cadmium by a rhamnolipid biosurfactant. *Environ Sci Technol*, **28**: 2402 ~ 2406
- 59 Tandy S, Bossart K, Mueller R, et al. 2004. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environ Sci Technol*, **38**: 937 ~ 944
- 60 Tao Y (陶颖), Wang J (王竞), Zhou J-T (周集体). 2000. Study on a novel biosorbent for removal of chromium (VI) ions from aqueous solution. *Shanghai Environ Sci (上海环境科学)*, **19** (12): 572 ~ 574 (in Chinese)
- 61 Tian J-M (田建民). 1999. Using the biopolymer of microorganism *Ectothiorhodospira Shaposhnikovii* to removal of heavy metals from waste waters. *J Taiyuan Univ Technol (太原理工大学学报)*, **30** (2): 175 ~ 178 (in Chinese)
- 62 USEPA. 2000. Recent EPA reports focus on site remediation technologies. *Technol Res*, **18**: 1.5 ~ 1.15
- 63 USEPA. 2003. Residual waste mixtures tailored for restoration of vegetative cover in metals-contaminated soil. *Technol News Trends*, **7**: 2 ~ 3
- 64 Vandevivere PC, Saveyn H, Verstraete W, et al. 2001. Biodegradation of metal-[S, S]-EDDS complexes. *Environ Sci Technol*, **35**: 1765 ~ 1770
- 65 Vassil AD, Kapulnik Y, Raskin I, et al. 1998. The role of EDTA in lead transport and accumulation by indian mustard. *Plant Physiol*, **117**: 447 ~ 453
- 66 Wang XJ, Brusseau ML. 1995. Simultaneous complexation of organic compounds and heavy metals by a modified cyclodextrin. *Environ Sci Technol*, **29**: 2632 ~ 2635
- 67 Wang XJ, Yolcubal I, Wang WZ, et al. 2004. Use of cyclodextrin and calcium chloride for enhanced removal of mercury from soil. *Environ Toxicol Chem*, **23**: 1888 ~ 1892
- 68 Wasay SA, Barrington SF, Tokunaga S. 1998. Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents. *Environ Technol*, **19**: 369 ~ 380
- 69 Wenzel WW, Unterbrunner R, Sommer P, et al. 2003. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments. *Plant Soil*, **249**: 83 ~ 96
- 70 Whitburn JS, Wilkinson SD, Williams DR. 1999. Chemical speciation of ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) and its metal complexes in solution. *Chem Spec Bioavail*, **11**: 85 ~ 93
- 71 Wong SC, Li XD, Zhang G, et al. 2002. Heavy metal in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environ Pollut*, **119**: 33 ~ 44
- 72 Wu J, Hsu FC, Cunningham SD. 1999. Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constraints. *Environ Sci Technol*, **33**: 1898 ~ 1904
- 73 Wu LH, Luo YM, Xing XR, et al. 2004. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agric Ecosyst Environ*, **102**: 307 ~ 318
- 74 Yu G-F (余贵芬), Jiang X (蒋翥), Wu H-T (吴泓涛), et al. 2002. Adsorption of Cd and Pb on clays and the influence of humic acids. *Chin J Environ Sci (环境科学)*, **23** (5): 109 ~ 112 (in Chinese)

作者简介 孙小峰,女,1980年生,硕士研究生.主要从事土壤污染植物修复研究. E-mail: xfsun@issas.ac.cn

责任编辑 梁仁录
