

重金属污染土壤修复技术及其修复实践

黄益宗¹, 郝晓伟¹, 雷 鸣², 铁柏清²

(1.中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2.湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘 要:近年来我国重金属污染事件频发,严重影响广大群众的身体健康,土壤重金属污染与防治成为人们关注的环境问题之一。作者结合多年的工作经验,综述了近年来国内外有关重金属污染土壤修复技术的研究进展,包括物理/化学修复技术、生物修复技术和农业生态修复技术等,对每种技术的基本修复原理、技术特点和应用范围进行了讨论。同时,对国内外典型的重金属污染土壤修复工程实践进行了介绍,以为重金属污染土壤的修复提供借鉴和参考。

关键词:土壤; 重金属; 农田; 修复技术; 修复实践

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)03-0409-09 doi:10.11654/jaes.2013.03.001

The Remediation Technology and Remediation Practice of Heavy Metals-Contaminated Soil

HUANG Yi-zong¹, HAO Xiao-wei¹, LEI Ming², TIE Bo-qing²

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: In recent years heavy metal pollution incidents happened frequently in our country, and they had serious impact on human health. How to control heavy metals-contaminated soil becomes one of the noted environmental problems. The present paper aims to provide a critical review on the remediation technology of soils contaminated by heavy metals, including physical / chemical remediation, bioremediation and agricultural ecological restoration technologies, and each kind of technology's remedial principle, technical characteristics and application range are discussed. At the same time, the domestic and foreign typical remediation practices of heavy metals-contaminated soil are introduced, in order to provide the reference for the remediation of heavy metals-contaminated soil in China.

Keywords: soil; heavy metal; cropland; remediation technology; remediation practice

随着工业化和城市化的飞速发展,土壤重金属污染已成为不容忽视的突出环境问题。我国受 Cd、As、Pb、Hg、Zn 等重金属污染的耕地面积近 2000 万 hm^2 , 约占总耕地面积的五分之一^[1]。土壤重金属污染有人为原因和自然原因两种,人类活动是土壤重金属污染的主要成因。土壤重金属污染的自然来源主要是岩石风化和火山喷发等自然地质活动,土壤重金属污染的人为来源主要为矿产开采、金属冶炼、化工、煤燃烧、

汽车尾气排放、生活废水排放、污泥使用、污水灌溉、农药和化肥施用、大气沉降等。由于矿产开采和冶炼“三废”的排放,导致湖南省湘江流域和资江流域土壤重金属 Cd、As、Pb、Zn 和 Cu 污染比较严重,并产生严重的生态环境风险^[2-3]。沈阳张士地区 30 多年的工业污水灌溉导致了土壤中严重的 Cd 污染,且在停耕 10 年后土壤中 Cd 的移动性和生物有效性仍很高^[4]。朱桂芬等对河南省新乡市寺庄顶污灌区土壤重金属含量进行调查,发现土壤中 Cd、Ni、Zn 和 Cu 的含量严重超标,分别是国家土壤环境二级标准的 108.85、19.94、9.33 和 1.46 倍^[5]。重金属污染对人体健康的危害主要是“三致”(致癌、致疾、致突变)。以重金属镉为例,长期接触一定剂量的镉会造成肾脏损害,进而导致骨质疏松和软化。1931 年发生在日本富山县的“痛

收稿日期:2013-01-10

基金项目:国家重金属污染治理专项“广西环江县大环江流域土壤重金属污染治理工程项目”和国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-001-05)资助

作者简介:黄益宗(1970—),男,广西南宁人,博士,副研,主要从事重金属污染修复研究。E-mail:hyz@rcees.ac.cn

痛病”是镉中毒的典型病例。近年来,我国重金属污染事件频发,如2005年的广东北江韶关段镉严重超标事件,2006年的湘江湖南株洲段镉污染事故,2009年的湖南省浏阳市镉污染事故,2009年陕西凤翔县数百名儿童血铅超标、湖南武冈市数百名儿童血铅超标、广东清远市数十名儿童铅中毒,2011年云南曲靖铬污染事件,2012年广西河池龙江河镉污染事件等。

有毒重金属在土壤污染过程中具有隐蔽性、长期性、不可降解和不可逆转性的特点,它们不仅导致土壤肥力与作物产量、品质下降,还易引发地下水污染,并通过食物链途径在植物、动物和人体内累积。因此,土壤系统中重金属的污染和防治一直是国内外研究的热点和难点。重金属污染土壤的修复主要基于两种策略:一是去除化,将重金属从土壤中去掉,达到清洁土壤的目的;二是固定化,将重金属固定在土壤中限制其释放,从而降低其风险。重金属污染土壤的修复是指利用物理、化学和生物的方法将土壤中的重金属清除出土体或将其固定在土壤中降低其迁移性和生物有效性,降低重金属的健康风险和环境风险。近年来重金属污染土壤的修复技术研究取得了长足发展,按照工艺原理主要归纳为三类:物理/化学修复、生物修复和农业生态修复。本文结合我们多年来的工作基础,系统地介绍重金属污染土壤修复的不同技术,以及近年来国内外修复重金属污染土壤的一些重要实践,为以后的土壤修复工作提供有益借鉴。

1 物理/化学修复技术

物理/化学修复技术主要基于土壤理化性质和重金属的不同特性,通过物理/化学手段来分离或固定土壤中的重金属,达到清洁土壤和降低污染物环境风险和健康风险的技术手段。物理/化学技术实施方便灵活,周期较短,适用于多种重金属的处理,在重金属污染土壤的工程修复中得到广泛应用,但该技术实施的工程量较大,实施成本较高,在一定程度上限制其推广应用。

1.1 客土、换土、去表土、深耕翻土法

此类方法适合于小面积污染土壤的治理。客土法是在污染土壤表层加入非污染土壤,或将非污染土壤与污染土壤混匀,使得重金属浓度降低到临界危害浓度以下,从而达到减轻危害的目的。换土法是将污染土壤部分或全部换去,换入非污染土壤。客土或换土的厚度应大于土壤耕层厚度。去表土是根据重金属污染表层土的特性,耕作活化下层的土壤。深耕翻土是

翻动土壤上下土层,使得重金属在更大范围内扩散,浓度降低到可承受的范围。这些方法最初在英国、荷兰、美国等国家被采用,达到了降低污染物危害的目的,是一种切实有效的治理方法。但该方法需耗费大量的人力、财力和物力,成本较高,且未能从根本上清除重金属,存在占用土地、渗漏和二次污染等问题,因此不是一种理想的治理土壤重金属污染的方法。

1.2 土壤淋洗

土壤淋洗是指用淋洗剂去除土壤中重金属污染物的过程,选择高效的淋洗助剂是淋洗成功的关键。淋洗法可用于大面积、重度污染土壤的治理,尤其是在轻质土和砂质土中效果较好,但对渗透系数很低的土壤效果不太好。影响土壤淋洗效果的因素主要有淋洗剂种类、淋洗浓度、土壤性质、污染程度、污染物在土壤中的形态等。研究表明,以15 mmol EDTA·kg⁻¹土壤的比率淋洗Cu污染土壤(400 mg Cu·kg⁻¹),总Cu含量降低41%,主要淋洗形态是碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态^[6]。土壤淋洗后淋洗液的处理是一个关键的技术问题,转移络合、离子置换和电化学法是目前主要采取的技术手段。Pociecha和Lestan采用电凝固法从EDTA淋洗污染土壤的淋洗液中回收重金属,发现该方法可以去除污染土壤中53%的Pb、26%的Zn和52%的Cd^[7]。土壤淋洗需添加昂贵的淋洗液,且淋洗液对地下水也有污染风险;另一方面,淋洗液在淋洗土壤重金属的同时也将植物必需的Ca和Mg等营养元素淋洗出根际,造成植物营养元素的缺失。

1.3 热解吸法

热解吸技术是采用直接或间接的方式对重金属污染土壤进行连续加热,温度到达一定的临界温度时土壤中的某些重金属(如Hg、Se和As)将挥发,收集该挥发产物进行集中处理,从而达到清除土壤重金属污染物目的的技术。Kunkel等的研究表明,在温度低于土壤沸点的条件下原位热解吸技术可以去除污染土壤中99.8%的Hg^[8]。热解吸技术的一大缺陷是耗能,加热土壤必须要消耗大量的能量,提高了修复的成本。Navarro等的研究表明,可以采用天然太阳能来热解吸污染土壤中的Hg和As^[9],这样可以解决能源消耗的问题。热解吸技术的另一个问题是挥发污染物的收集和处置问题,这方面还需要进行大量的科学研究工作。

1.4 玻璃化技术

玻璃化技术指将重金属污染土壤置于高温高压

的环境下,待其冷却后形成坚硬的玻璃体物质,这时土壤重金属被固定,从而达到阻抗重金属迁移目的的技术。玻璃化技术最早在核废料处理方面应用,但是由于该技术需要消耗大量的电能,其成本较高而没有得到广泛的应用。玻璃化技术形成的玻璃类物质结构稳定很难被降解,这使得玻璃化技术实现了对土壤重金属的永久固定。

1.5 电动修复

电动修复是指向重金属污染土壤中插入电极施加直流电压导致重金属离子在电场作用下进行电迁移、电渗流、电泳等过程,使其在电极附近富集进而从溶液中导出并进行适当的物理或化学处理,实现污染土壤清洁的技术。电动修复是由美国路易斯安那州立大学研究出的一种净化土壤污染的原位修复技术,在欧美一些国家发展较快,已进入商业化阶段。胡宏韬等采用电动方法来修复 Zn 和 Cu 单一污染的土壤,结果表明阳极附近土壤的 Zn 和 Cu 去除率分别达到 74.3% 和 71.1%^[10]。有人采用电动修复技术对木材防腐剂铬化砷酸铜(CCA)污染土壤进行修复,可以去除 65% 的 Cu、72% 的 Cr 和 77% 的 As^[11]。土壤中添加辅助试剂可增强土壤重金属的溶解性,从而提高电动修复的效率。添加络合剂(EDTA 和柠檬酸等)可以提高电动修复对 Cr 和 Pb 等重金属的修复效果^[12]。电动修复技术目前还主要停留在实验室研究阶段,在污染场地的应用案例比较少,加强电动修复技术在污染场地的应用将是今后的主要研究工作。

1.6 固化/稳定化

固化/稳定化是指向重金属污染土壤中加入某一类或几类固化/稳定化药剂,通过物理/化学过程防止或降低土壤中有害重金属释放的一组技术。固化是通过添加药剂将土壤中的有害重金属包被起来,形成相对稳定性的形态,限制土壤重金属的释放;稳定化是在土壤中添加稳定化药剂,通过对重金属的吸附、沉淀(共沉淀)、络合作用来降低重金属在土壤中的迁移性和生物有效性。固化/稳定化的效应一般统称为钝化。重金属被固化/稳定化后,不但可以减少其向土壤深层和地下水的迁移,而且可以降低重金属在作物中的积累,减少重金属通过食物链传递对生物和人体的危害。重金属固化/稳定化的关键是选择合适的具有固化/稳定化作用的药剂,药剂的选择一般要满足以下几个方面的要求:(1) 药剂本身不含重金属或含量很低,不存在二次污染的风险;(2) 药剂获得或制备成本较低;(3) 药剂对重金属的固化/稳定化显著且持续

性强。土壤中重金属固化/稳定化的关键是选择一种经济有效的药剂,有研究报道石灰、磷灰石、沸石、铁锰氧化物、硅酸盐、海泡石、赤泥、骨炭、堆肥、钢渣、蒙脱石、凹凸棒石和蛭石等可以有效地固化/稳定化土壤中的重金属,降低重金属的生物有效性^[13-19]。钝化技术需要考虑土壤重金属的污染程度和土壤本身的性质等因素再选出合理的钝化药剂,并计算出钝化药剂的用量。在工程上广泛应用的钝化药剂一般为工业副产物,故钝化技术的成本较低,但钝化技术并未将重金属从土壤中根本清除,因此需要进行长期的监测以防止重金属再次活化。

1.7 离子拮抗技术

土壤中某些重金属离子间存在拮抗作用,当土壤中某种重金属元素浓度过高时,可以向土壤中加入少许对作物危害较轻的拮抗性重金属元素,进而减少该重金属对作物的毒害作用,达到降低重金属生物毒性的目的。在土壤中添加少量的 Se 抑制了蜈蚣草对 Cu 和 Zn 的吸收,Se 与 Cu 和 Zn 表现为拮抗作用^[20]。Zn 和 Cd 具有相似的化学性质和地球化学行为,Zn 具有拮抗植物吸收 Cd 的作用。向 Cd 污染土壤中加入适量的 Zn,可以减少植物对 Cd 的吸收积累^[21]。

2 生物修复技术

重金属污染土壤的生物修复(Bioremediation)是指利用动物、微生物或植物的生命代谢活动,削减土壤环境中的重金属含量或通过改变重金属在土壤中的化学形态从而降低其毒性。已有研究表明,土壤动物(如蚯蚓)生命代谢活动对外界条件的依赖度很高,不适宜用来去除土壤中的重金属。这里的生物修复主要包括植物修复和微生物修复,这种技术主要通过两种途径来达到对土壤重金属的净化作用:(1) 通过生物作用改变重金属在土壤中的化学形态,使重金属固定或解毒,降低其在土壤环境中的移动性和生物可利用性;(2) 通过生物吸收、代谢达到对重金属的削减、净化与固定作用。生物修复技术主要包括植物修复技术和微生物修复技术,其修复效果好、投资小、费用低、易于管理与操作、不产生二次污染,因而日益受到人们的重视,成为重金属污染土壤修复的研究热点。

2.1 植物修复技术

广义的植物修复技术(Phytoremediation)是指利用植物提取、吸收、分解、转化和固定土壤、沉积物、污泥、地表水及地下水中有毒有害污染物技术的总称。植物修复技术不仅包括对污染物的吸收和去除,也包括

对污染物的原位固定和转化,即植物提取技术、植物固定技术、根系过滤技术、植物挥发技术和根际降解技术。与重金属污染土壤有关的植物修复技术主要包括植物提取、植物固定和植物挥发。植物修复过程是土壤、植物、根际微生物综合作用的效应,修复过程受植物种类、土壤理化性质、根际微生物等多种因素控制。

植物提取(Phytoextraction)是指利用超积累植物吸收污染土壤中的重金属并在地上部积累,收割植物地上部分从而达到去除污染物的目的。植物提取分为两类,一类是持续型植物萃取(Continuous phytoextraction),直接选用超富集植物吸收积累土壤中的重金属;另一类是诱导性植物提取(Induced phytoextraction),在种植超积累植物的同时添加某些可以活化土壤重金属的物质,提高植物萃取重金属的效率。超积累植物(Hyperaccumulator)是指相对于普通植物能从土壤或水体中吸收富集高含量的重金属,并具有将重金属从植株的地下部向地上部大量转运的特殊能力,表现出很高的富集系数。超富集植物的界定一般有 3 个:(1)植物地上部重金属浓度积累达到一定临界值;(2)生物富集系数(地上部重金属浓度/土壤重金属浓度) >1 ;(3)转运系数(地上部重金属浓度/地下部重金属浓度) >1 。植物提取技术的关键是超富集植物的筛选,目前世界上发现超富集植物 400 多种。关于植物提取技术的研究近年来成为科学界的研究热点,在实际污染场地的工程应用中也得到了推广应用。凤尾蕨属的蜈蚣草(*Pteris vittata* L.)是世界上首次发现的 As 超富集植物^[22],对 As 具有超强的富集能力,通过刈割可以提高其对砷的去除能力。陈同斌等已在湖南郴州建立了世界上第一个砷污染土壤的植物修复工程示范基地。后来相关调查和试验研究发现凤尾蕨属的大叶井口边草(*Pteris cretica* L.)和粉叶蕨(*Pityrogramma calomelanos*)也是砷的超富集植物^[23]。中科院华南植物园张杏峰等开展牧草对重金属污染土壤修复潜力的研究,发现杂交狼尾草(*Pennisetum americanum* (L.) Leeke $\times$ *P. purpureum* Schumacher)和热研 11 号黑籽雀稗(*Paspalum atratum* cv. *Reyan* No. 11)可作为植物提取技术的优良草种,前者可修复 Cd 和 Zn 污染土壤,后者可修复 Cd 污染土壤^[24]。研究表明 EDTA 和 EDDS 是强化植物提取重金属的高效螯合剂,添加 EDTA 可以分别导致龙葵叶部、茎部和根部 Zn 浓度分别提高 231%、93%和 81%;添加 EDDS 导致龙葵叶部、茎部和根部 Zn 积累浓度分别提高 140%、124%和 104%^[25]。此外,天然螯合剂柠檬酸、草酸、酒石酸等也可以

提高植物提取重金属的效率。

植物固定(Phytostabilization)是指利用植物根系固定土壤重金属的过程。重金属被根系吸收积累或者吸附在根系表面,也可通过根系分泌物在根际中被固定。此外,植物根际微生物(细菌和放线菌)通过改变根际土壤性质(如 pH 和 Eh)而影响重金属在根际的化学形态,也有利于降低重金属对植物根系的毒性^[26]。植物固定可降低土壤中重金属的移动性和生物有效性,阻止重金属向地下水和空气的迁移及其在食物链的传递。植物固定技术并非真正意义上从土壤中去除重金属,只是将重金属固定在植物根部或根际土壤中,因此开展修复土壤的长期监测是必须的。植物固定对于干旱、半干旱区的尾矿堆置地修复具有广阔的应用前景,可以实现此类污染场地的植被重建^[27]。串叶松香草(*Silphium perfoliatum* Linn)可应用于 Cd 污染土壤的修复^[28]。

植物挥发(Phytovolatilization)是指利用植物根系分泌的一些特殊物质或微生物使土壤中的 Se、Hg、As 等转化为挥发形态以去除其污染的一种方法。植物挥发技术适用于修复那些 Se、Hg、As 污染的土壤。在 Se 污染土壤中种植芥菜可以通过挥发形式去除土壤 Se^[29]。洋麻可使土壤中三价硒转化为挥发性的甲基硒从而达到去除的目的^[30]。种植烟草可以使土壤中的汞转化为气态的汞而把土壤中的汞去除^[31]。气态 Se、Hg、As 等挥发到大气中易引发二次污染,因此要妥善处置植物挥发产生的有害气体。

植物修复技术较传统的物理、化学修复技术具有技术和经济上的双重优势,主要体现在以下几个方面:(1)可以同时污染土壤及其周边污染水体进行修复;(2)成本低廉,而且可以通过后置处理进行重金属回收;(3)具有环境净化和美化作用,社会可接受程度高;(4)种植植物可提高土壤的有机质含量和土壤肥力。但是植物修复技术也有缺点,如植物对重金属污染物的耐性有限,植物修复只适用于中等污染程度的土壤修复;土壤重金属污染往往是几种金属的复合污染,一种植物一般只能修复某一种重金属污染的土壤,而且有可能活化土壤中的其他重金属;超富集植物个体矮小,生长缓慢,修复土壤周期较长,难以满足快速修复污染土壤的要求。目前,基因工程技术可以克服上述植物修复技术上的某些弱点,但采用基因工程技术培育转基因植物用于重金属污染土壤的修复尚处于比较有争议的阶段,转基因植物容易诱发物种入侵、杂交繁殖等生态安全问题^[32]。

2.2 微生物修复技术

土壤中微生物数量众多,某些微生物如细菌、真菌和藻类对重金属具有吸附、沉淀、氧化-还原等作用,从而降低污染土壤中重金属的毒性。细胞壁是细菌和重金属直接接触的部位,富含羧基阴离子和磷酸阴离子,易结合环境中活性金属阳离子到其表面。细菌及其代谢产物对溶解态的金属离子具有较强的活化能力,也可以吸附固定土壤中的重金属。研究发现从香蒲(*Typha latifolia*)根际中分离出的一些菌株能钝化固定土壤中的Cu和Cd,降低它们在土壤中的可交换态含量^[33]。有研究报道^[34],在土壤中接种某菌株,利用其在底物诱导下产生的酶化作用,分解产生 CO_3^{2-} 从而矿化固结在土壤中的有效态重金属,使其沉积为稳定态的碳酸盐。

根际中菌根真菌对于提高植物对重金属的抗性和提高修复效率具有重要作用。菌根真菌可通过分泌根系分泌物改变重金属在根际中的存在形态,进而降低重金属的植物毒性和生物有效性。接种菌根真菌可提高蜈蚣草对土壤中As的提取效率。菌根真菌*Glomus mosseae*可以改变水稻根部细胞细胞壁的组成,降低水稻地上部对Cu的吸收积累,增强水稻对Cu的抗性^[35]。盆栽试验和田间试验的结果表明,接种丛枝真菌极大地提高了鬼针草和龙珠果对污染土壤中Cu、Pb和Zn的吸收积累^[36]。接种不同种类的菌根真菌对植物吸收重金属的作用不同,某些菌种有利于提高植物对重金属的吸收从而提高植物的提取效率,而某些菌种则抑制植物对重金属的吸收,提高植物对重金属的抗性,因此要根据不同的目的来合理选择菌根菌种。菌根修复(微生物修复)是植物-微生物联合修复的一种,菌根修复的关键仍是植物修复,筛选出优良的菌种并在植物修复中应用是今后微生物修复发展的方向。

3 农业生态修复技术

农业生态修复技术是因地制宜地调整一些耕作管理制度以及在污染土壤中种植不进入食物链的植物等,从而改变土壤重金属的活性,降低其生物有效性,减少重金属从土壤向作物的转移,达到减轻重金属危害目的的技术。农业措施主要包括控制土壤水分、改变耕作制度、农药和肥料的合理施用、调整作物种类等。

3.1 控制土壤水分、调节土壤Eh值

土壤重金属的活性受土壤氧化还原状态影响较

大,一些金属在不同的氧化还原状态下表现出不同的毒性和迁移性。三价As比五价As毒性更高,而六价Cr比三价Cr毒性高。在氧化状态下,土壤中的As(Ⅲ)被氧化为As(Ⅴ),迁移性和生物有效性降低;Cr(Ⅲ)被氧化为Cr(Ⅵ),迁移性和生物有效性提高,对生物和人类的健康风险也随之提高。土壤水分是控制土壤氧化还原状态的一个主要因子,通过控制土壤水分可以起到降低重金属危害的目的。还原状态下土壤中的大部分重金属容易形成硫化物沉淀,从而降低重金属的移动性和生物有效性。水田在灌溉时因水层覆盖易于形成还原性环境, SO_4^{2-} 被还原为 S^{2-} ,重金属容易形成溶解性很低的硫化物沉淀。由此可见,可以通过灌溉等措施来调节土壤的氧化还原状况,进而降低重金属在土壤-植物系统中的迁移。

3.2 化肥、有机肥和农药的合理施用

施用肥料和农药是农业生产中最基本的农业措施,也是引起土壤重金属污染的一个来源。可以从以下两个方面来降低肥料和农药施用对土壤重金属污染的负荷:一方面,通过改进化肥和农药的生产工艺,最大程度地降低化肥和农药产品本身的重金属含量;另一方面,指导农民合理施用化肥和农药,在土壤肥力调查的基础上通过科学的测土配方施肥和合理的农药施用不仅增强土壤肥力、提高作物的防病害能力,还有利于调控土壤中重金属的环境行为。以施氮肥为例,不同形态的氮肥对土壤吸附解吸重金属的影响不同^[37],当植物吸收 NH_4^+ 和 NO_3^- 时,根系分泌不同的离子,吸收 NH_4^+-N 时引起 H^+ 的分泌,造成根际周围酸化,而吸收 NO_3^--N 时植物分泌 OH^- ,造成根际环境碱化。对于大多数重金属污染土壤来说,施用硝态氮肥可以有效地降低重金属的迁移和生物毒性。有研究表明,施用有机肥在提高土壤有机质的同时也吸附或络合固定了土壤中的重金属,从而降低了土壤中重金属的毒性和生物有效性。但也有研究表明在土壤中施用有机肥会提高土壤中重金属的活性,从而提高重金属的环境风险。有机物料加入土壤后,因不同的腐解和矿物作用导致其对重金属的螯合固定产生不同的作用。

3.3 改变耕作制度和调整作物种类

改变耕作制度和调整作物种类是降低重金属污染风险的有效措施,在污染土壤中种植对金属具有抗性且不进入食物链的植物品种可以明显地降低重金属的环境风险和健康风险。在污染严重的地区种植超富集植物,通过连续种植收割将重金属移出污染区,

杜绝重金属再次进入污染地区;在轻污染的地区,种植重金属耐性植物,减少重金属在植物可食器官的累积,从而保障农产品的质量安全。

4 重金属污染土壤修复实践

Madejón 等在西班牙 Guadiana 河附近的一块污染土壤进行了 6 年施用生物固体堆肥、风化褐煤和糖酸盐等改良剂的大田试验,发现一些改良剂处理可显著地降低土壤中重金属的有效态含量,从而降低土壤重金属的污染风险^[38]。在矿区土壤中,采用原位化学固定技术和植物修复技术相结合的方式,可以促进这些地区植被的恢复,这些措施均可以降低土壤重金属的淋溶损失和径流损失。在加拿大的 Sudbury 市,受到矿产开发和冶炼的影响,约 30 km² 土壤遭受重金属的严重污染,植被寸草不生,通过添加生石灰和有机肥,成功地使该地区植被得到较好的恢复^[39]。植物修复比常规技术治理成本低,据国外报道,对一块污染土地进行 5 年的治理,采用植物修复技术的费用为 25 万美元,而常规的治理技术需要 66 万美元^[40]。近 20 多年来,发达国家纷纷围绕矿区污染土地的植物修复技术进行大量的研发工作,并且在工程应用方面也取得显著成效,使某些植物修复技术开始进入产业化推广应用阶段。2000 年在北美和欧洲植物修复技术就占到 4 亿美元的市场,2005 年仅美国植物修复技术的市场将达到 25 亿美元^[41]。预期在不久的将来,该技术有望形成一个具有巨大增长潜力的新型环保产业。

据不完全统计^[1],我国受到 Cd、As、Pb、Hg、Zn 等重金属污染的耕地近 2000 万 hm²,约占总耕地面积的 1/5,其中镉污染耕地 1.33 万 hm²,涉及 11 个省 25 个地区;被汞污染 3.2 万 hm²,涉及 15 个省 21 个地区。国内已经在重金属污染土壤修复方面进行了一定的工作。1999 年中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心陈同斌领导的研究组在中国本土发现世界上第一种砷的超富集植物——蜈蚣草后,研究开发出植物修复成套技术,包括超富集植物育种、栽培、管理、施肥、微生物和化学调控剂等配套措施或优化工艺等,在湖南郴州、浙江富阳和广东乐昌的 As、Cu、Pb 污染土壤上建立了 3 个植物修复示范工程。其中,湖南郴州砷污染土壤植物修复示范工程已稳定运行 5 年以上,在砷污染土壤的植物修复和砷富集技术方面取得突破^[42-43]。华南农业大学吴启堂教授的研究组利用超富集 Cd 和 Zn 的植物东南景天、石灰、过磷酸

钙和废料碳酸钙对农田重金属污染土壤进行植物-化学联合修复,使作物籽粒中 Cd、Zn 和 Cu 含量降低到了国家食品卫生标准允许的含量水平^[44-46]。一些研究者利用苎麻对重金属污染土壤进行修复,取得了较好的效果^[47-48]。另外,我国的其他一些高校和研究所如中国科学院南京土壤研究所、中国科学院沈阳应用生态所、中山大学、浙江大学等均开展了大量的重金属污染土壤修复工作^[49]。

目前本文作者和湖南农业大学等单位承担了国家水体污染控制与治理科技重大专项“湘江水环境重金属污染整治关键技术研究及综合示范”的一个子课题研究,负责湘江流域重金属面源污染控制技术的工作,研发了许多有效的重金属污染土壤修复技术,并开展了重金属污染土壤的修复示范工作和尾矿区的生态恢复等工作(图 1~图 2)。在其中的一个施用硅钙



图 1 湖南省株洲市某地重金属污染土壤生物炭修复技术研发的田间实验

Figure 1 Field experiment for application of biochar in paddy field contaminated by heavy metals in some areas in Zhuzhou City, Hunan Province



图 2 湖南省株洲市某地重金属污染土壤钝化剂修复示范区
Figure 2 A demonstration plot for application of passivating agent in paddy field contaminated by heavy metals in some areas in Zhuzhou City, Hunan Province

肥和石灰的 3.33 hm² 水稻的示范工作中,2011—2012 年稻谷增产 49.8%~51.4%; 水稻糙米 Cd 含量降低 56.6%~63.8%; 示范区排水 Cd 浓度降低 54.7% (未发表的数据)。在湘江流域重金属污染土壤添加生物炭的示范工作中,发现土壤中 Cd、Zn 和 Pb 的 NH₄NO₃ 提取态含量分别比对照降低 66%~90%、73%~92% 和 74%~91%; 生物炭添加显著地降低了 Cd 在水稻铁膜、根系、茎叶、稻壳和籽粒中的含量,水稻籽粒 Cd 含量降低 26%~71%^[50]。

2011—2012 年我们还参加了由陈同斌研究员作为主要技术指导者的我国第一个土壤重金属污染治理专项“广西环江县大环江流域土壤重金属污染治理工程项目”的研究,作者主要负责其中的一个子课题“农田重金属污染土壤的钝化剂应用研究”,在广西环江县大田中开展 0.8 hm² 水稻田和 0.7 hm² 甘蔗地的重金属污染防治的示范工作,探索出有效的治理土壤重金属的化学-植物联合修复技术(图 3—图

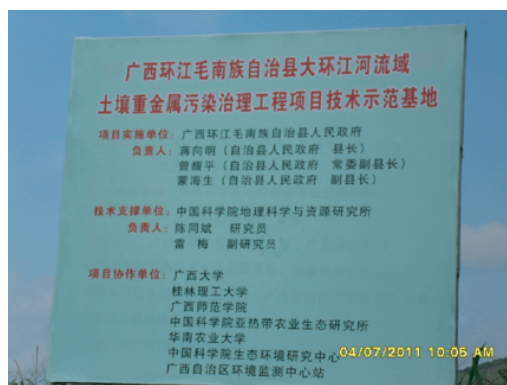


图 3 广西环江县大环江流域土壤重金属污染治理工程项目示范基地

Figure 3 Pollution control project demonstration base for soil contaminated by heavy metals in Huanjiang county, Guangxi



图 4 广西环江县重金属污染水稻田的钝化剂施用示范地
Figure 4 A demonstration plot for application of passivating agent in paddy field contaminated by heavy metals in Huanjiang county, Guangxi



图 5 广西环江县重金属污染甘蔗地的钝化剂施用示范地
Figure 5 A demonstration plot for application of passivating agent in sugarcane field contaminated by heavy metals in Huanjiang county, Guangxi

5)。我们的结果表明,重金属污染农田土壤中添加赤泥、骨炭、海泡石和石灰等改良剂可显著地降低 Cd、As 向稻谷和甘蔗中迁移和积累,减少重金属对人体健康的危害。

5 研究展望

近年来我国已经发生多起重大的重金属污染事件,严重威胁人民群众的生命健康。土壤重金属污染与农产品安全息息相关,并通过土气、土水界面与大气环境和水环境相关联。开展土壤重金属污染的修复技术研究,对于促进农产品质量安全,保障广大人民群众的生命健康具有重大意义。重金属污染土壤的修复技术主要包括物理/化学技术、生物技术、农业生态技术。重金属污染土壤修复工程实践经过多年的发展,取得了长足的进步。但是,由于土壤重金属污染问题的严重性和复杂性,污染土壤修复的效果离人们的期望值相差还比较远。因此,今后还需要继续研发高效的、低成本的、实用的土壤修复技术,尤其要把这些技术应用到大田生产实践中进行验证、推广。在一些重金属低污染的农田中,研发修复技术时还要兼顾不改变当地的种植习惯,尽量在治理重金属污染土壤时不显著影响粮食的生产,从而充分调动农民参与治理的积极性。

参考文献:

- [1] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
CHEN H M. Environment pedology[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [2] 刘春早, 黄益宗, 雷 鸣, 等. 湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 263–268.
LIU C Z, HUANG Y Z, LEI M, et al. Soil contamination and assessment

- of heavy metals of Xiangjiang river basin[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(1):263–268.
- [3] 刘春早, 黄益宗, 雷 鸣, 等. 重金属污染评价方法(TCLP)评价资江流域土壤重金属生态风险[J]. 环境化学, 2011, 30(9):1582–1589.
- LIU C Z, HUANG Y Z, LEI M, et al. Assessment of ecological risks of heavy metal contaminated soils in the Zijiang river region by toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(9):1582–1589.
- [4] 梁彦秋, 潘 伟, 刘婷婷, 等. 沈阳张士污灌区土壤重金属元素形态分析[J]. 环境科学与管理, 2006, 31:43–45.
- LIANG Y Q, PAN W, LIU T T, et al. Speciation of heavy metals in soil from Zhangshi soil of Shenyang contaminated by industrial wastewater [J]. *Environmental Science and Management*, 2006, 31:43–45.
- [5] 朱桂芬, 张春燕, 王建玲, 等. 新乡市寺庄顶污灌区土壤及小麦重金属污染特征的研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28:263–268.
- ZHU G F, ZHANG C Y, WANG J L, et al. Investigation of heavy metal pollution in soil and wheat grains in sewage-irrigated area in Sizhuangding Xinxiang city[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28:263–268.
- [6] Udovic M, Lestan D. Fractionation and bioavailability of Cu in soil remediated by EDTA leaching and processed by earthworms (*Lumbricus terrestris* L.)[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2010, 17(3):561–570.
- [7] Pocięcha M, Lestan D. Using electrocoagulation for metal and chelant separation from washing solution after EDTA leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 174(1–3):670–678.
- [8] Kunkel A M, Seibert J J, Elliott L J, et al. Remediation of elemental mercury using in situ thermal desorption (ISTD)[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(7):2384–2389.
- [9] Navarro A, Canadas I, Martinez D, et al. Application of solar thermal desorption to remediation of mercury-contaminated soils[J]. *Soil Energy*, 2009, 83(8):1405–1414.
- [10] 胡宏韬. 铜污染土壤电动修复研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(11):2091–2094.
- HU H T. Experimental study on electrokinetic remediation of copper contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(11):2091–2094.
- [11] Buchireddy P R, Bricka R M, Gent D B. Electrokinetic remediation of wood preservative contaminated soil containing copper, chromium, and arsenic[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 162(1):490–497.
- [12] 方一丰, 郑余阳, 唐 娜, 等. EDTA 强化电动修复土壤铅污染[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2):612–616.
- FANG Y F, ZHANG Y Y, TANG N, et al. EDTA enhanced electroremediation of lead-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):612–616.
- [13] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1):215–225.
- [14] 高卫国, 黄益宗, 孙晋伟, 等. 赤泥和堆肥对土壤锌形态转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3):879–883.
- GAO W G, HUANG Y Z, SUN J W, et al. Effects of compost and red mud on the transformation of Zn speciation in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3):879–883.
- [15] Hao X W, Huang Y Z, Cui Y S. Effect of bone char addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in combined contaminated soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(2):118–122.
- [16] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥和骨炭对污染土壤 As 化学形态及其生物可给性的影响[J]. 环境化学, 2010, 29(3):383–387.
- HAO X W, HUANG Y Z, CUI Y S, et al. Effects of red mud and bone char addition on fractionation and bio-accessibility of arsenic in contaminated soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(3):383–387.
- [17] Huang Y Z, Hao X W. Effect of red mud addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb, Zn and As in combined contaminated soil [J]. *Chemistry and Ecology*, 2012, 28(1):37–48.
- [18] Zheng R L, Cai C, Liang J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7):856–862.
- [19] 郝汉舟, 陈同斌, 靳孟贵, 等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, 22(3):816–824.
- HAO H Z, CHEN T B, JIN M G. Recent advance in solidification/stabilization technology for the remediation of heavy metals-contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22(3):816–824.
- [20] Feng R, Wei C, Tu S, et al. Effects of Se on the uptake of essential elements in *Pteris vittata* L.[J]. *Plant and Soil*, 2009, 325 (1–2, Sp. Iss. SI):123–132.
- [21] 周启星, 吴燕玉, 熊先哲. 重金属 Cd-Zn 对水稻的复合污染和生态效应[J]. 应用生态学报, 1994, 5(4):438–441.
- ZHOU Q X, WU Y Y, XIONG X Z. Compound pollution of Cd and Zn and its ecological effect on rice plant[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1994, 5(4):438–441.
- [22] Chen T B, Wei C Y, Huang Z C, et al. Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its arsenic accumulation[J]. *Chin Sci Bull*, 2002, 47(11):902–905.
- [23] 韦朝阳, 陈同斌, 黄泽春, 等. 大叶井口边草——一种新发现的富集砷的植物[J]. 生态学报, 2002, 22(5):777–778.
- WEI C Y, CHEN T B, HUANG Z C, et al. Cretan Brake (*Pteris cretica* L.): An arsenic-accumulating plant[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(5):777–778.
- [24] Zhang X, Xia H, Li Z, et al. Potential of four forage grasses in remediation of Cd and Zn contaminated soils[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(6):2063–2066.
- [25] Marques A, Oliveira R, Samardjieva K, et al. EDDS and EDTA-enhanced zinc accumulation by *Solanum nigrum* inoculated with arbuscular mycorrhizal fungi grown in contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(6):1002–1014.
- [26] Vangronsveld J, Herzog R, Weyens N, et al. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: Lessons from the field[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2009, 16:765–794.
- [27] Mendez M, Maier R. Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments: An emerging remediation technology[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116:278–283.
- [28] Zhang X, Xia H, Li Z, et al. Potential of four forage grasses in remediation of Cd and Zn contaminated soils[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(6):2063–2066.

- tion of Cd and Zn contaminated soils [J]. *Bioresource Technology*, 2010b, 101:2063–2066.
- [29] Banuelos G, Cardon G, Mackey B, et al. Boron and selenium removal in boron-laden soils by four sprinkler irrigated plant species[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22:786–792.
- [30] Banuelos G, Ajwa H, Mackey B, et al. Evaluation of different plant species used for phytoremediation of high soil selenium[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26:639–646.
- [31] Meagher R. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants [J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 2000, 3:153–162.
- [32] Marques A, Rangel A, Castro P M L. Remediation of heavy metal contaminated soils:phytoremediation as a potentially promising clean-up technology[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, 39:622–654.
- [33] Tiwari S, Kumari B, Singh S. Evaluation of metal mobility/immobility in fly ash induced by bacterial strains isolated from the rhizospheric zone of *Typha latifolia* growing on fly ash dumps[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99:1305–1310.
- [34] 王瑞兴, 钱春香, 吴 森, 等. 微生物矿化固结土壤中重金属研究 [J]. 功能材料, 2007, 38:1523–1526.
WANG Rui-xing, QIAN Chun-xiang, WU Miao, et al. Study on heavy metals in soil mineralized by bacteria[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38:1523–1526.
- [35] Heggo A, Angle J, Chaney R. Effects of vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi on heavy metal uptake by soybeans[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1990, 22:865–869.
- [36] Tseng C C, Wang J Y, Yang L. Accumulation of copper, lead, and zinc by in situ plants inoculated with AM fungi in multicontaminated soil[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 2009, 40(21–22):3367–3386.
- [37] 徐明岗, 刘 平, 宋正国, 等. 施肥对污染土壤中重金属行为影响的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1):328–333.
XU M G, LIU P, SONG Z G, et al. Progress in fertilization on behavior of heavy metals in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1):328–333.
- [38] Madejón P, Pérez-de-Mora A, Burgos P, et al. Do amended, polluted soils require re-treatment for sustainable risk reduction?Evidence from field experiments[J]. *Geoderma*, 2010, 159:174–181.
- [39] Winterhalder K. Environmental degradation and rehabilitation of the landscape around Sudbury, a major mining and smelting area[J]. *Environ Rev*, 1996, 4(3):185–224.
- [40] Schnoor J L. Emerging chemical contaminants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(21):375–388.
- [41] Glass D J. Economic potential of phytoremediation//Phytoremediation of Toxic Matels; Using Plants to Clean-up the Environment[M]. New York: John Willey & Sons, 2000:15–31.
- [42] Chen T B, Fan Z L, Lei M, et al. Effect of phosphorus on arsenic accumulation in As-hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its implication [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002a, 47(22):1876–1879.
- [43] 廖晓勇, 陈同斌, 阎秀兰, 等. 提高植物修复效率的技术途径与强化措施[J]. 环境科学学报, 2007, 27(6):881–893.
LIAO X Y, CHEN T B, YAN X L, et al. Enhancement of heavy metal removal in phytoremediation of soils contaminated with heavy metals[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(6):881–893.
- [44] 郭晓方, 卫泽斌, 谢方文, 等. 过磷酸钙与石灰混施对污染农田低累积玉米生长和重金属含量的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(4):1374–1380.
GUO X F, WEI Z B, XIE F W, et al. Effect of lime and superphosphate on maize production and heavy metals uptake by low-accumulating maize[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(4):1374–1380.
- [45] 黑 亮, 吴启堂, 龙新宪, 等. 东南景天和玉米套种对 Zn 污染污泥的处理效应[J]. 环境科学, 2007, 28(4):852–858.
HEI L, WU Q T, LONG X X, et al. Effect of Co-planting of *Sedum alfredii* and *Zea mays* on Zn-contaminated sewage sludge[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4):852–858.
- [46] 郭晓方, 卫泽斌, 周健利, 等. 废料碳酸钙对低累积作物玉米吸收重金属的影响:田间实例研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(5):888–895.
Guo X F, Wei Z B, Zhou J L, et al. Effect of waste-CaCO₃ on heavy metals uptake of low-accumulating maize; Field study[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5):888–895.
- [47] 王凯荣, 龚惠群. 苎麻对土壤 Cd 的吸收及其生物净化效应 [J]. 环境科学学报, 1998, 18(5):510–516.
WANG K R, GONG H Q. Absorption and the effect of cleaning up of ramie(*B. nivea*(L). gaud) on soil cadmium[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998, 18(5):510–516.
- [48] 余 玮, 揭雨成, 邢虎成, 等. 湖南冷水江铋矿区苎麻对重金属的吸收和富集特性[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1):91–96.
SHE W, JIE Y C, XING H C, et al. Uptake and accumulation of heavy metal by ramie(*Boehmeria nivea*) growing on antimony mining area in Lengshuijiang City of Hunan Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1):91–96.
- [49] 仇荣亮, 仇 浩, 雷 梅, 等. 矿山及周边地区多金属污染土壤修复研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(6):1085–1091.
QIU R L, QIU H, LEI M, et al. Advances in research on remediation of multi-metal contaminated soil in mine and surrounding area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6):1085–1091.
- [50] 郑瑞伦. 生物炭对污染/退化土壤的修复研究[R]. 中国科学院生态环境研究中心博士后出站报告, 2012.
ZHENG R L. Application of biochar in pollution and degradation soil [R]. Postdoctoral Report of Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2012.