

钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展

徐露露¹, 马友华^{1*}, 马铁铮¹, 付欢欢¹, 聂静茹¹, 何晓红², 王 强¹

(1.安徽农业大学资源与环境学院, 安徽 合肥 230036; 2.安徽省农业生态环境总站, 安徽 合肥 230001)

摘要:总结了常见的钝化剂包括石灰性物质、炭材料、粘土矿物、含磷材料、有机肥和农业废弃物等对土壤重金属污染修复的原理、技术和方法。介绍了钝化剂对土壤重金属修复的效果和注意事项,并对钝化剂进行土壤重金属污染修复的前景和目前存在的问题进行了展望。

关键词:钝化剂;重金属;污染;修复

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2013)06-0025-05

Passivating Agents on Remediation of Heavy Metal Pollution in Soils

XU Lu-lu¹, MA You-hua^{1*}, MA Tie-zheng¹, FU Huan-huan¹, NIE Jing-ru¹, HE Xiao-hong², WANG Qiang¹

(1.School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. The Agricultural Ecological Environment of Anhui Province Station, Hefei 230001, China)

Abstract: This article reviewed the principles, techniques and methods of the common passivating agents on heavy metal contaminated soil, including calcareous substances, carbon materials, clay minerals, phosphorus materials, organic fertilizer and agricultural waste. It also described the effects and precautions of those passivating agents. The outlook of the passivating agent remediation technology and the existing problems of heavy metal contaminated soil were prospected.

Keywords: passivating agent; heavy metal; contamination; remediation

土壤重金属污染已成为全球性环境问题,因其隐蔽性、不可逆性和长期性的特点,对生态系统构成潜在的巨大威胁,并通过食物链影响人体和动物的健康。同时重金属污染可以导致土壤肥力退化、农产品产量降低和作物品质下降^[1],严重影响环境质量和经济的可持续发展,重金属污染的严重性,也逐渐为人类所认识。因此寻找有效合理的方法治理和修复重金属污染具有重要意义。

目前,国内外治理土壤重金属污染的途径主要是将重金属从土壤中去掉,以及改变重金属在土壤中的价态和形态,降低其在环境中的迁移以及生物有效性^[2]。前者主要适用于重金属污染严重的土壤,后者主

要适用于轻、中度重金属污染的土壤。治理和修复方法有化学修复法、固化修复技术、生物修复技术、农业生态修复技术、联合修复技术等^[3]。化学钝化修复是向土壤中添加钝化剂,通过吸附、沉淀、络合、离子交换和氧化还原等一系列反应,降低重金属污染物的生物有效性和可迁移性,从而达到修复目的的方法^[4]。常用的钝化剂包括石灰性物质、炭材料、粘土矿物、含磷材料、有机肥和农业废弃物等,又可以简单地分为无机类钝化剂和有机类钝化剂。

1 土壤重金属的生物有效性

土壤中重金属对生物毒害和环境的影响程度,除了与土壤中重金属的含量有关以外,还与重金属元素在土壤中存在的形态有关。土壤中重金属的存在形态不同,其生物有效性也有很大的差异。而土壤重金属的生物有效性主要取决于土壤重金属有效态的含量^[5]。

收稿日期:2013-08-23

基金项目:农业部农业生态环境保护项目(农财发[2013]16号)

作者简介:徐露露(1988—),女,安徽宿州人,硕士,主要从事农业面源污染与生态环境研究。E-mail: 15805608855@163.com

*通信作者:马友华 E-mail: yhma@ahau.edu.cn

土壤中重金属有效态主要包括可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机物结合态以及残渣态。其中,可交换态的重金属最活跃,最易被释放也最易发生反应转化为其他形态,最易为生物利用;碳酸盐结合态重金属在不同 pH 值条件下能够发生移动,可能造成环境的二次污染;铁锰氧化态可在还原条件下释放;有机物结合态释放过程缓慢,而残渣态重金属与沉积物结合最牢固,用一般的提取方法不能提取出来,它的活性最小,有效性也最小^[6]。施入土壤中的钝化剂可以通过吸附、沉淀、络合、离子交换和氧化还原等一系列过程,促使可交换态重金属转化为有机物结合态和残渣态,从而降低其生物有效性。如王林等^[7]的研究表明,施用海泡石和磷酸盐,可以促进污染土壤中的 Cd、Pb 由活性高的交换态向活性低的残渣态转化,从而有效降低 Cd、Pb 的生物有效性和迁移能力,进而达到钝化修复 Cd、Pb 复合污染土壤的目的。

2 钝化剂对土壤重金属修复的原理、效果和方法

2.1 无机类

2.1.1 石灰性物质修复

石灰性物质指的是石灰和碳酸钙等显碱性的物质,土壤中的重金属一部分是以阳离子形式存在,这部分重金属的迁移性大、生物可利用性高,危害最大。施用石灰或碳酸钙可以提高土壤 pH 值,土壤颗粒表面负电荷增加,促使土壤中 Cd、Cu、Hg、Zn 等元素形成氢氧化物或碳酸盐结合态盐类沉淀^[8]。

张茜等^[9]研究石灰对污染红壤与黄泥土中重金属 Cu、Zn 的钝化作用,结果表明施入石灰后,红壤中 Cu、Zn 有效态含量降低了 87.6%~92.3%,黄泥土中有效 Zn 含量降低了 90%,而有效 Cu 含量最大降低幅度为 47.4%。詹绍军等^[10]探讨了石灰对 Cd 污染土壤的 pH 值和 Cd 有效性的影响,结果表明添加石灰后,土壤有效 Cd 含量随时间的增加而降低,培养 60 d 后,有效态 Cd 的含量从 $0.112 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.061 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。黎大荣等^[11]向土壤中加入熟石灰,研究熟石灰对土壤有效态重金属含量的影响,结果表明添加熟石灰能使土壤中有效态 Pb 和有效态 Cd 大幅下降。

已有的研究表明,随着土壤 pH 值的降低,重金属的吸附性减弱,因而,生物有效性提高;反之,重金属形成了氢氧化物沉淀,生物有效性降低,但是在强碱性条件由于和羟基络合,形成羟基络合物,其移动性反而增强^[12]。使用石灰性物质可能会引起土壤有机

质分解过速、腐殖质不易积累,致使土壤结构变坏,还可能在表土层下形成碳酸钙和氢氧化钙胶结物的沉淀层,而且提高土壤 pH 值会促进 As 的溶解,增加土壤溶液中 As 的溶度,从而对植物的毒害作用增大^[13]。所以应注意控制石灰性物质的量。

2.1.2 炭材料修复

炭材料包括生物炭、活性炭等一类高度稳定的炭质有机物,呈碱性且具有大量微小孔隙,同时具有大量的表面负电荷、高的电荷密度以及较大的比表面积^[14],其表面含有丰富的含氧官能团(羧基、酚羟基、羰基、内脂基)的物质,可以吸附重金属。

王汉卫等^[15]向土壤中分别添加 1%、3%、5% 用 HNO_3 改性的纳米碳黑后,土壤有效态 Cu 分别降低了 47.26%、72.01%、80.89%,有效态 Zn 分别降低了 3.00%、17.71%、43.61%。Uchimiya 等^[16]的研究表明,生物炭的输入引起的土壤 pH 值的升高会促进土壤的 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的固定。许超等^[17]以生物炭为改良剂,采用淹水培养方法研究生物炭对污染土壤 Zn、Cd、Pb、Cu 有效性的影响,结果表明,添加生物炭的土壤中可交换态 Zn、Cd、Pb、Cu 分别降低 0.15%~24.11%、1.22%~16.09%、0.47%~21.51%、3.05%~77.30%,且表现为随生物炭施用量的增加其降低程度增大。

需要注意的是生物炭施入土壤以后放置时间要充足,让其能充分吸附重金属元素,改良土壤理化性状。但是生物炭矿质养分含量低,其直接养分作用是有限的,因此生物炭要与肥料混施,这样肥料弥补了生物炭养分低的缺陷,而生物炭具有赋予肥料养分缓释性能的互补和协同作用。

2.1.3 粘土矿物修复

粘土矿物具有比表面积大,极性、吸附性、离子交换性强等突出的特性,因此可以利用粘土矿物对重金属的吸附、配合、共沉淀等作用降低重金属的移动性和生物有效性,减少重金属向水体和植物及其他环境单元的迁移,从而实现重金属污染土壤的化学修复^[18]。

Usman 等^[19]向含有 Zn、Cd、Cu、Ni 的重金属污染土壤中加入钠基膨润土、钙基膨润土和沸石,结果表明 3 种粘土矿物均可以降低有效态 Zn、Cd、Cu、Ni 的含量。谭科艳等^[20]利用凹凸棒石粘土矿物对安徽铜陵地区重金属污染土壤进行盆栽修复试验,结果表明,使用凹凸棒石粘土矿物可以将土壤的 pH 值提高到 5~8,改善了矿区的土壤环境条件,Cd 元素的平均修复率达到 34.92%,能够有效减少蔬菜对 Cu、Zn、Cd 3 种重金属元素的吸收。朱健等^[21]研究了硅藻土对污染

土壤中铅的固定效果,结果表明硅藻土能充分将土壤中交换态的铅转化为残渣态,可以有效固定土壤中的铅,并降低其生物有效性。有研究表明天然的粘土矿物在应用上存在一些缺陷,在使用之前一般要经过改性,例如改性后的蒙脱石,对 Pb 的吸附能力增强了 8~9 倍^[22]。

采用粘土矿物治理土壤重金属污染的效果受土壤类型、重金属种类、污染程度及粘土矿物类型等因素影响^[23]。因此在重金属污染土壤的实际治理过程中,应根据实际情况,选择合适的粘土矿物,并兼顾环境效益和经济效益,以达到最佳的治理效果。

2.1.4 含磷材料修复

常用的含磷钝化剂有磷灰石族矿物、骨粉、无机磷肥和无机磷酸盐^[24]等。目前含磷材料修复主要集中在 Pb 上,经磷酸盐处理后,土壤中各种形态的 Pb,如碳酸铅、硫酸铅等将转化为更稳定的磷酸铅^[25]。

杜传宝等^[26]探讨纳米羟基磷灰石对重金属污染土壤的修复效果,结果表明纳米羟基磷灰石显著增加了各重金属残渣态含量,交换态重金属离子含量降低。陈春霞等^[27]通过盆栽试验,在 Cd、Pb 污染的土壤中添加不同量的骨粉,结果表明,添加骨粉提高了土壤 pH 值、CEC 及有效磷含量,显著降低了土壤中 Cd、Pb 的生物有效性和菜心中 Pb、Cd 的吸收量。刘永红等^[28]研究磷矿粉和活化磷矿粉对 Cu 污染土壤的修复效果,结果表明磷矿粉和活化磷矿粉都具有一定的修复土壤 Cu 污染的作用,培养 10 d 后,2 种土壤在磷矿粉 8%用量下可溶态 Cu 含量降幅分别为 25.8% 和 40.0%,有效地降低了土壤中 Cu 的活性。

含磷材料一般施用于酸性土壤中,然而加入过量可溶性磷可能会引起磷的流失,引起水体的富营养化^[29],很多以往的研究表明,在土壤中大量施磷会诱导作物缺锌,影响作物产量^[30]。而且磷材料中可能含有其他重金属(如过磷酸钙等),又被引入到土壤中,造成新的重金属污染。所以使用前应对其中重金属含量进行分析。

2.2 有机类

2.2.1 有机肥修复

有机肥不仅可以改善土壤的理化性质,增加土壤的肥力,而且有机肥中的有益微生物对重金属有很强的亲和性^[31],可通过形成不溶性金属-有机复合物、增加土壤阳离子交换量、降低土壤中重金属的水溶态及可交换态组分,降低其生物有效性^[32]。

华路等^[33]通过春小麦盆栽试验,研究有机肥(猪

厩肥)对土壤中 Cd 形态的影响,结果表明有机肥(猪厩肥)降低有效态 Cd、Zn 含量,这是由于游离的 Cd、Zn 离子与有机质的络合作用,另外,在猪厩肥分解过程中,形成还原性铁、锰,并与有机质形成低价铁、锰络合物,从而使铁锰氧化态 Cd、Zn 的含量降低。周利强等^[34]通过盆栽试验研究猪粪对污染土壤上重金属吸收特性的影响,结果表明猪粪能降低糙米中重金属的浓度,与施用化肥相比,Cd、Cu、Zn 分别降低了 9.5%、21.2%和 9.3%。

用规模化养殖下产生的牛粪、鸡粪等作为有机肥可能增加土壤的 Cu、Zn、Cd、Pb 的含量,因为牛粪、鸡粪等有机肥成分复杂以及畜禽养殖饲料添加剂的使用^[35]。因此,所施用牛粪、鸡粪等有机肥,其重金属含量需要达到农业部限制要求^[36]。

2.2.2 农业废弃物修复

农业废弃物主要是玉米、棉花、水稻的秸秆等,含有大量的粗纤维和无氮浸出物^[37]。农业废弃物在腐熟分解过程中产生的有机酸(如胡敏酸、富里酸、氨基酸),糖类及含氮、硫杂环化合物,能与金属氧化物、金属氢氧化物及矿物的金属离子发生络合反应,形成金属有机络合物^[38]。

高山等^[39]研究稻草和紫云英对稻作土壤中 Cd 形态转化的变化,结果表明培养 30 d 后稻草和紫云英提高稻作土壤中氧化锰结合态和有机质结合态,降低交换态 Cd 含量。朱佳文等^[40]为了减缓铅锌尾矿砂的重金属污染风险,采用室内培养实验方法,在铅锌尾矿砂中添加油菜秸秆、芒草秸秆、水稻秸秆。结果表明,油菜秸秆、芒草秸秆、水稻秸秆均显著地降低 Cd 和 Pb 的生物有效性及其迁移能力。孙晓铎等^[41]采用室内模拟培养修复方法研究油菜秸秆对土壤 Pb、Zn 赋存形态的影响,结果表明,在酸性土壤中添加油菜秸秆可以提高土壤的 pH 值,添加油菜秸秆能显著地降低土壤酸可提取态 Zn 和 Pb 含量,培养 2 个月后,土壤酸可提取态 Pb 和 Zn 含量降低 93.7%和 34.6%。

对于农业废弃物修复技术,应特别注意的是须选用未被重金属污染的农业废弃物,但是这会产生运输费用问题,造成修复成本高,在实际应用中应兼顾经济效益和环境效益。

3 展望

目前,我国土壤重金属污染的钝化剂修复技术主要集中在实验室研究阶段,大田应用研究还很少,而且还有很多工作尚待完善。

(1)修复的长期稳定性问题。化学钝化剂修复是通过改变重金属在土壤中的存在形态从而降低其生物有效性,并没有改变土壤重金属的总量,当土壤环境条件改变时,可能会引起土壤重金属形态的变化甚至提高其生物有效性。因此,重金属形态的长期稳定性是钝化剂修复成功的关键。

(2)重金属复合污染问题。目前,土壤重金属污染的钝化剂修复主要集中在单一重金属上,而对多种重金属并存的复合污染的土壤修复研究较少,很难找出一种钝化剂降低所有重金属离子的生物活性;另外当重金属离子共存时,它们之间发生竞争作用,修复效率下降。

(3)钝化剂本身的环境效应。有些钝化剂,如含磷材料,具有一定的环境风险性。例如土壤中加入过量可溶性磷可能会引起磷的流失,引起水体的富营养化,另外,农田中施用过量的磷,由于养分之间的拮抗作用,会诱导作物缺锌和铁等微量元素,影响作物产量。

(4)重金属污染修复技术的集成。钝化修复技术一般用于中、轻度重金属污染土壤的修复。在修复工作中应因地制宜,综合利用化学修复技术、固化修复技术、生物修复技术、农业生态修复技术、联合修复技术等修复方法,提高重金属污染土壤的修复效率。

参考文献:

- [1] 和莉莉,李冬梅,吴 钢.我国城市土壤重金属污染研究现状和展望[J].土壤通报,2008,39(5):1210-1216.
- [2] 江永红,宇振荣,马永良.秸秆还田对农田生态系统及作物生长的影响[J].土壤通报,2001,32(5):209-212.
- [3] 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.
- [4] 曹心德,魏晓欣,代革联,等.土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J].环境工程学报,2011,5(7):1441-1453.
- [5] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002:79-134.
- [6] 林亲铁,朱伟浩,陈志良,等.土壤重金属的形态分析及生物有效性研究进展[J].广东工业大学学报,2013,30(2):113-118.
- [7] 王 林,徐应明,孙国红,等.海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J].生态环境学报,2012,21(2):314-320.
- [8] Lombi E, Hamon R E, McGrath S P, et al. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(5):979-984.
- [9] 张 茜,徐明岗,张文菊,等.磷酸盐和石灰对污染红壤与黄泥土中重金属铜锌的钝化作用[J].生态环境,2008,17(3):1037-1041.
- [10] 詹绍军,喻 华,冯文强,等.有机物料与石灰对土壤 pH 和镉有效性的影响[J].西南农业学报,2011,24(3):999-1003.
- [11] 黎大荣,吴丽香,宁晓君,等.不同钝化剂对土壤有效态铅和镉含量的影响[J].环境保护科学,2013,39(3):46-49.
- [12] Vander Sloot H A, Heasman L, Quevauviller Ph. Harmonization of leaching extraction tests[M]. Amsterdam the Netherlands: Elsevier, 1997.
- [13] 陈同斌.土壤溶液中的砷及其与水稻生长效应的关系[J].生态学报,1996,16(2):147-153.
- [14] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70:1719-1730.
- [15] 王汉卫,王玉军,陈杰华,等.改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究[J].中国环境科学,2009,29(4):431-436.
- [16] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9):5538-5544.
- [17] 许 超,林晓滨,吴启堂,等.淹水条件下生物炭对污染土壤重金属有效性及养分含量的影响[J].水土保持学报,2012,26(6):194-198.
- [18] 林云青,章钢娅.粘土矿物修复重金属污染土壤的研究进展[J].中国农学通报,2009,25(24):422-427.
- [19] Usman A, Kuzyakov Y, Stahr K. Effect of clay minerals on immobilization of heavy metals and microbial activity in a sewage sludge-contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2005, 5(4):245-252.
- [20] 谭科艳,刘晓端,刘久臣,等.凹凸棒石用于修复铜锌镉重金属污染土壤的研究[J].盐矿测试,2011,30(4):451-456.
- [21] 朱 健,王 平,李科林,等.硅藻土对污染土壤中铅的固定效果及机制的研究[J].中国农学通报,2012,28(14):240-245.
- [22] 李红阳,牛树银,王宝德.矿物材料与环境污染治理——以粘土矿物和沸石为例[J].北京地质,2001,13(4):8-12.
- [23] 徐应明,林大松,吕建波,等.化学调控作用对 Cd Pb Cu 复合污染菜地土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(2):326-330.
- [24] 周世伟,徐明岗.磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J].生态学报,2007,27(7):3043-3050.
- [25] Cao X D, Ma L Q, Singh S P, et al. Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions[J]. *Environment Pollution*, 2008, 152(1):184-192.

- [26] 杜传宝,赵海燕,胡 锋,等. 纳米羟基磷灰石对重金属污染土壤的修复及其对微生物群落结构的影响[J]. 江苏农业学报,2010,26(4):745-749.
- [27] 陈春霞,卢 瑛,尹 伟,等. 骨粉和沸石对污染土壤中铅和镉生物有效性的影响[J]. 广东农业科学,2011(14):60-62.
- [28] 刘永红,冯 磊,胡红青,等. 磷矿粉和活化磷矿粉修复 Cu 污染土壤[J]. 农业工程学报,2013,29(11):180-186.
- [29] Chrysoschoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1/2):1-14.
- [30] 赵荣芳,邹春琴,张福锁. 长期施用磷肥对冬小麦根际磷、锌有效性及其作物磷锌营养的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2007,13(3):368-372.
- [31] 李 扬,乔玉辉,莫晓辉,等. 蚯蚓粪作为土壤重金属污染修复剂的潜力分析[J]. 农业环境科学学报,2010,29(增刊):250-255.
- [32] Singh B R, Oste L. In situ immobilization of metals in contaminated or naturally metal-rich soils[J]. *Environmental Review*, 2001(2):81-97.
- [33] 华 璐,白铃玉,韦东普,等. 有机肥-镉-锌交互作用对土壤镉锌形态和小麦生长的影响[J]. 中国环境科学,2002,22(6):346-350.
- [34] 周利强,吴龙华,骆永明,等. 有机物料对污染土壤上水稻生长和重金属的吸收影响[J]. 应用生态学报,2012,23(2):383-388.
- [35] 任顺荣,邵玉翠,高宝岩,等. 长期定位施肥对土壤重金属含量的影响[J]. 水土保持学报,2005,19(4):96-99.
- [36] 中华人民共和国国家标准. GB 8172 城镇垃圾农用控制标准[S].
- [37] Dam R F, Mehdi B B, Burgess M S E, et al. Soil bulk density and crop yield under eleven consecutive years of corn with different tillage and residue practices in a sandy loam soil in central Canada[J]. *Soil & Tillage Research*, 2005, 84:41-53.
- [38] 吴涌泉,屈 明,孙 芬,等. 秸秆覆盖对土壤理化性状、微生物及生态环境的影响[J]. 中国农学通报,2009,25(14):263-268.
- [39] 高 山,陈建斌,王 果. 有机物料对稻作与非稻作土壤外源镉形态的影响研究[J]. 中国生态农业学报,2004,12(1):95-98.
- [40] 朱佳文,邹冬生,向言词,等. 钝化剂对铅锌尾矿砂中重金属的固化作用[J]. 农业环境科学学报,2012,31(5):920-925.
- [41] 孙晓铧,黄益宗,伍 文,等. 改良剂对土壤 Pb、Zn 赋存形态的影响[J]. 环境化学,2013,32(5):881-885.