

秦 勇, 师阿燕, 徐 笠, 等. 基于发明专利的重金属钝化技术的文献计量分析[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(4): 283-291.

QIN Yong, SHI A-yan, XU Li, et al. Bibliometric analysis of heavy metal passivation technology based on invention patents[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35(4): 283-291.

基于发明专利的重金属钝化技术的文献计量分析

秦 勇^{1,2}, 师阿燕^{1,2}, 徐 笠³, 徐 岩^{1,4}, 李 静^{1,4*}, 张 震², 古丛珂^{1,4}, 李发东^{1,4*}

(1.中国科学院地理科学与资源研究所生态系统网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101; 2.安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 3.北京市农林科学院, 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京 100097; 4.中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:降低环境基质中重金属含量及其生物有效性,使重金属从活性较高的形态向活性较低的形态转化,是当前中国农牧业生产及资源利用中亟待解决的一个关键问题。专利文献是技术信息最有效的载体,本文以国家专利局公开的 95 项重金属钝化专利为依据,对钝化技术发明专利开展了文献计量分析。重金属钝化技术的专利申请数量呈持续增长趋势,并于 2014 年之后进入快速增长阶段。该技术主要应用领域有土壤、城市污泥和畜禽粪便 3 种,多数研究属于盆栽试验或批次堆肥实验。无机钝化材料主要通过化学反应和调节土壤中的 pH 来降低重金属在土壤中的有效浓度;有机钝化技术通过与重金属经化学作用形成不溶性金属-有机复合物,来增加土壤阳离子交换量,以降低重金属的水溶态及可交换态组分,进而降低其生物有效性和可迁移性;而微生物的钝化修复作用还与氧化还原环境有关。不同钝化剂对不同重金属的钝化效果不同,且不同钝化剂优化组合对重金属形态也具有很大影响,在实践中大面积应用面临着较大的困难。借助于材料科学,对高效吸附剂的筛选和分离技术仍需进一步研究和完善。

关键词:钝化效果;重金属有效性;钝化剂组合;发明专利;文献计量分析

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2018)04-0283-09

doi: 10.13254/j.jare.2017.0239

Bibliometric analysis of heavy metal passivation technology based on invention patents

QIN Yong^{1,2}, SHI A-yan^{1,2}, XU Li³, XU Yan^{1,4}, LI Jing^{1,4*}, ZHANG Zhen², GU Cong-ke^{1,4}, LI Fa-dong^{1,4*}

(1.Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2.School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 3.Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing Academy of Agriculture & Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 4.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: It is a key problem to be solved urgently in the current agricultural production and resource utilization in China, to reduce the content of heavy metals in the environment matrix and its bioavailability by transforming the heavy metal from higher-activity form to less active form. Patent literature is the most effective carrier of technical information. This article took the passivation technology invention patents as research object, and made a bibliometric analysis of 95 patents on passivation of heavy metal disclosed by the State Intellectual Property Office of China. The number of patents on heavy metal passivation technology kept increasing, and entered a period of rapid growth after 2014. Beijing was the main application area. Soils, municipal sludge and livestock manure were the three key application fields. Most studies were pot experiments or batches of composting experiments. The inorganic passivating material mainly reduced the effective concentration of heavy metals in the soil by chemical reactions and adjusting the pH of the soil. Organic passivation technology reduced the water soluble and exchangeable components of heavy metals and reduced their bioavailability and mobility, by chemical actions with heavy

收稿日期:2017-09-29 录用日期:2018-01-09

基金项目:国家重点研发计划课题(2017YFD0801404, 2016YFD0800301);中国科学院青年创新促进会项目(2017073)

作者简介:秦 勇(1996—),男,硕士研究生,研究方向为环境工程。E-mail:838753117@qq.com

* 通信作者:李 静 E-mail:jingli@igsrr.ac.cn

李发东 E-mail:lifadong@igsrr.ac.cn

metals to form insoluble metal-organic complex, to increase the amount of soil cation exchange. The passivation of microbes was related to the redox environment. The passivating effect of different passivating agents on different heavy metals was different, and the combination of different passivating agents also had a great influence on the morphology of heavy metals. Therefore, large-scale applications faced great difficulties in practice. With the aid of materials science, it still needs further study to refine the efficient adsorbent screening and improve the separation technology.

Keywords: passivation effect; heavy metal bioavailability; combination of passivating agents; invention patents; bibliometric analysis

我国土壤修复的实践应用起步较晚,但随着治理思路从“最终去除”到“源头”进行重金属风险控制,重金属修复的理论研究不断加强,系列技术措施和各类修复剂的效果也日益改善^[1-3]。目前,国内外对于重金属污染的治理基本分为两种:一种是“去除”,将重金属从环境介质中去除;一种是“固定”,改变重金属元素的存在形态,降低其活性和生物有效性。重金属钝化技术就是通过向污染基质中添加钝化剂来降低重金属的溶解性、迁移能力和生物有效性,从而转化为低毒性或移动性较低的化学形态,以减轻其对生态系统的危害^[4-5]。添加钝化剂将重金属由生物有效性高的可交换态和碳酸盐结合态向生物有效性低的有机结合态和残渣态转化^[6],虽然无法将其去除,但以更稳定的形式存在。该方法高效经济、耗时短、适用广,是目前普遍采用的方法之一。该技术的难点是针对不同的污染选择一种或多种效率高、稳定性好的钝化剂^[7]。钝化技术有物理、化学和微生物技术。比较几种重金属去除方法的可操作性、高效性、成本低廉性和环境安全性发现,物理方法在去除污泥中重金属时去除效率不及化学和微生物方法,但是成本较低,操作简单^[8];而使用化学方法和微生物淋滤法降低重金属含量时,虽然去除率较高,但因费用高,操作麻烦,而且处理后的废液易造成二次污染,目前仍未达到实用阶段。

重金属钝化剂又可分为无机、有机、生物等类型。无机类的磷酸盐^[9]和石灰^[2],均是利用改变土壤的酸碱度从而使重金属元素沉淀,减弱其有效性。黏土矿物通过吸附作用、离子交换、配合反应和共沉淀等与重金属发生作用来修复土壤。而某些工业废渣如钢渣、赤泥等,由于比表面积相对大,吸附力强,可以有效地吸附重金属元素,值得推广^[10]。有机类钝化剂种类丰富,动物粪便、生物固体、城乡固体废物、生物炭等不仅是高效的肥料,其中丰富的有机质,对各类重金属有着十分明显的修复效果^[5,11]。由于重金属钝化的影响因素十分复杂,不同的重金属元素在不同介质中的钝化过程也存在很大差异。

采用文献计量学方法全面系统地回顾和总结已

有技术成果的现状、特点和趋势,可以为更深入开展重金属钝化技术的研究工作提供参考和依据。本文以可检索到的重金属钝化技术发明专利文献为样本,对专利的时空分布、研究机构、研究方法和应用领域,以及钝化剂的特点、适用范围和应用效果等进行文献计量分析和总结,研究成果为重金属钝化技术的选择与应用提供了参考。

1 材料与方法

采用的专利信息来源于国家专利局(<http://epub.sipo.gov.cn/gjcx.jsp>),在摘要/简要说明中以关键词“重金属钝化”进行查询,同时勾选发明公布和发明授权,截至 2017 年 7 月 15 日共查询到 95 项专利信息。将上述 95 项专利的专利名称、申请日期、研究区域、研究机构、资助机构、研究方法、应用领域、目标重金属及对应钝化剂组分和用量、专利的优缺点等 10 余项信息导入 Excel 构建信息库,进行文献计量分析。

2 结果与讨论

2.1 钝化技术专利申请的特征

2.1.1 专利申请的年度变化

重金属钝化技术的专利申请开始于 2003 年,并于 2014 年之后进入快速增长阶段。2015 年和 2016 年分别为 18 件和 34 件,截至 2017 年 7 月 15 日申报还在增长中(图 1)。

北京市是主要的专利申请地区。其中,95 项专利信息中,北京市的专利为 15 项,占总专利的 15.8%;其次,广东省、浙江省和山东省的专利分别为 11、9、8 项,分别占总专利的 11.6%、9.5%、8.4%;湖南省和四川省数量相同,为 6 项,占总专利的 6.3%;剩余省份均不超过 5 项。

2.1.2 主要研究/资助机构

涉及的研究机构包括研究院所、高等院校、公司等共有 69 家。浙江省农业科学院拥有数量最多的专利,共 6 项;其次是北京市农林科学院、广西大学、中国科学院沈阳应用生态研究所和湖南永清环保研究

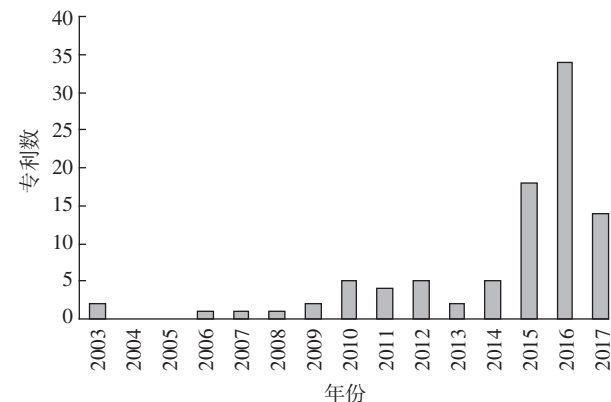


图 1 全国重金属钝化专利授权随时间变化序列图

Figure 1 Temporal variation of heavy metal passivation patents in China from 2003 to 2017

院有限责任公司,均有 3 项;拥有 2 项专利的研究机构有三河市香丰肥业有限公司、粮华生物科技(北京)有限公司、福建省农业科学院土壤肥料研究所、山东省农业科学院农业资源与环境研究所、山东省农业科学院农业资源与环境研究所、丽水学院、中山市巴斯德农业科技有限公司、北京交通大学和陕西科技大学;其余 55 家研究机构均拥有 1 项专利。

2.1.3 主要研究方法和应用领域

对 95 项专利采用的实验方法进行分析。主要研究方法有实验室内试验(小型模拟器、盆栽试验等)、理论研究和田间试验,室内试验是主要使用的研究方法。实验室内试验(小型模拟器、盆栽试验等)有 70 项,理论研究(无实验效果的报道)有 8 项;只有 17 项专利发明采用的是田间试验。主要发明领域基于土壤基质、城市污泥基质和畜禽粪便基质,分别有 75、13 项和 7 项。

2.1.4 主要钝化剂种类

发明专利中涉及的钝化剂种类较多,本研究主要分类如下:(1)黏土矿物,如海泡石、蒙脱土、膨润土、凹凸土、高岭土等;(2)碳材料,如秸秆炭、黑炭、果壳炭、骨炭等;(3)含磷材料,如钙镁磷肥、羟基磷灰石、磷矿粉、磷酸盐等;(4)硅钙材料,如石灰、石灰石、碳酸钙、硅酸钠、硅酸钙、硅肥等;(5)金属氧化物,如氧化铁、硫酸亚铁、硫酸铁、针铁矿、氧化锰、锰钾矿等;(6)有机物料,如畜禽粪便、腐植酸、泥炭、有机堆肥等;(7)工业废弃物,如粉煤灰、钢渣、赤泥、污泥等;(8)生物菌剂;(9)其他,如乙硫氮。

2.2 基于土壤基质下重金属钝化技术

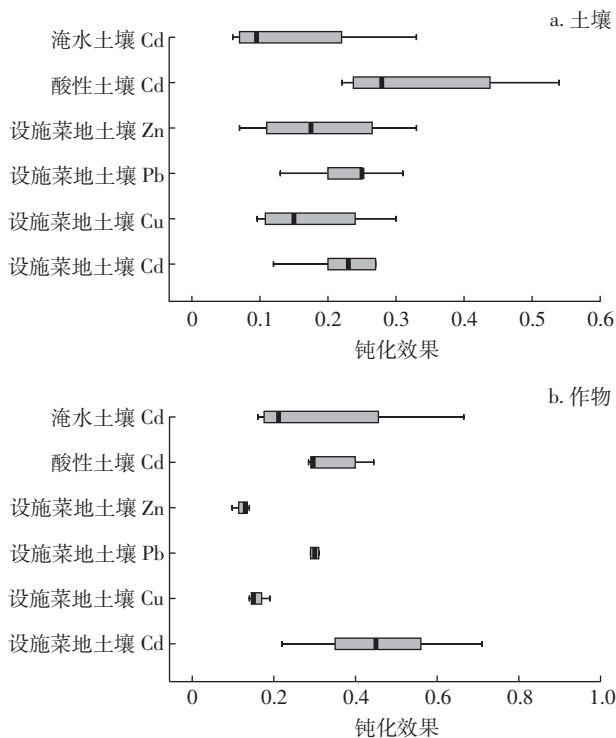
根据检索发明专利提供的主要土壤类型及能够代表 pH、氧化还原环境等影响重金属及形态的主要

因素,本文将土壤分为设施菜田土壤、酸性土壤和淹水土壤 3 类(图 2)。

2.2.1 设施菜田土壤

设施蔬菜地常处于半封闭状态,具有气温高、湿度大、蒸发量大、无雨水淋洗、复种指数高等特点,加上有机肥和化肥(尤其是 N 肥)的大量施用,导致设施土壤理化性状和生物学性状发生了重大变化^[12-13],主要表现为土壤酸化、盐渍化、养分不平衡及过量累积等^[14]。各区域典型设施菜地重金属随着设施年限的增长,呈现不同程度的累积趋势,As、Cd、Cu、Zn、Cr、Ni、Pb 在山东寿光设施菜地累积速率分别为 0.11、0.03、0.92、2.01、0.37、0.28、0.32 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$,在河南商丘则分别为 0.12、0.00、0.52、1.69、0.23、0.12、0.20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$,在吉林四平分别为 0.16、0.04、1.22、2.63、1.08、0.25、0.14 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$,在甘肃武威分别为 0.19、0.03、1.02、2.69、0.16、0.00、0.48 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[15]。

设施菜地土壤基质重金属的钝化技术的研究方法以田间试验为主,少量采用实验室内试验的方法。涉及的主要污染物有 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn 5 种。用到的钝化剂主要有(1)黏土矿物,如麦饭石粉、硅藻土粉等^[14];(2)碳材料,如秸秆炭等;(3)硅钙材料,如生石



钝化效果=(钝化前含量-钝化后含量)/钝化前含量。下同

图 2 基于土壤基质下重金属钝化技术的应用效果

Figure 2 Application effect of heavy metal passivation technology in soil

灰、珍珠岩等^[8]; (4) 有机物料, 如褐煤等; (5) 工业废弃物, 如粉煤灰、钢渣^[10]。每 667 m² 土壤中重金属钝化剂的用量为 50~100 kg^[16]。钝化剂组分中, 按质量百分比计, 生物炭 50%~60%、麦饭石粉 5%~30%、硅藻土粉 5%~30%、褐煤 10%~30%、粉煤灰 10%~35%、有机肥 40%、生石灰 20% 等。对比不同元素的钝化效果, 土壤中重金属有效性平均降幅为 Cd(29%)>Zn(24%)>Pb(23%)>Cu(22%), 差异性不显著。然而, 蔬菜中重金属有效性平均降幅为 Cd(53%)>Pb(31%)>Cu(12%)>Zn(11%)。麦饭石、硅藻土、沸石土等非金属矿物均具有较强的吸附、离子交换等特性, 此类矿物及其改性产物与生态环境具有良好的协调性, 已广泛应用于无机和有机污染的处理。试验证明, 重金属钝化剂对土壤和小油菜 Cu、Zn、Pb、Cd 有效态降幅分别是 15%、16%、25%、20% 及 16%、10%、30%、35%^[14], 可单独施入设施菜田, 也可与底肥混拌后施用。生物炭具有多孔性、较大的比表面积、较强的表面吸附能力、高度的化学惰性, 对有机和无机污染物具有高度的亲和力, 可作为土壤中污染物的钝化剂。生物炭配施麦饭石、硅藻土、褐煤、粉煤灰为主要原料的钝化剂, Cd 和 Pb 降幅可以实现 50% 和 30%^[16]。钢渣作为大量存在的工业废弃物, 能够显著降低植株中的 Cd 45%~90%, 其效果优于粉煤灰、赤泥和石灰^[10](表 1)。

2.2.2 酸性土壤

酸性土壤, 其盐基高度不饱和, pH 一般在 4.5~6, 同时铁铝氧化物有明显积聚。酸化促使土壤中重金属形态向活性形态转化, 尤其对水溶态、交换态、铁锰氧化物结合态重金属影响极大^[17]。Cu、Mn、Cr、Cd 等有毒金属离子在低 pH 值下溶解度增大, 酸化造成其活性增加。模拟酸雨作用下, 污染红壤中 Zn 以交换态和残留态为主, Cu 以氧化锰结合态和有机结合态为主; 黄

红壤中则以残留态和有机结合态为主^[18]。随着淋出溶液的 pH 值降低, 淋出液中 Cu 和 Cd 含量明显增加, pH 值为 4.0 以下升高更明显^[19]。我国南方农田土壤中 Cd 含量普遍在 1~5 mg·kg⁻¹ 的范围内, 属于中轻度污染。

酸性土壤基质重金属的钝化技术研究均以田间试验的方法为主。涉及的主要污染物有 Cd、Pb、Cu、Zn。用到的钝化剂主要有 (1) 黏土矿物, 如海泡石; (2) 含磷材料, 如磷酸盐等; (3) 硅钙材料, 如石灰、石灰石、非金属硅酸盐矿、氢氧化钙、膨胀珍珠^[20]; (4) 金属氧化物, 如氧化铁等^[11]; (5) 有机物料, 如畜禽粪便、壳聚糖、去重金属有机肥等^[11]; (6) 工业废弃物, 如粉煤灰等^[20]。不同的应用案例中, 重金属钝化剂的用量差异比较大, 按质量计为 0.05~25 g·kg⁻¹。污染土壤中 Cd、Pb 和 Cu 主要以酸提取态存在, 施用不同改良剂均在不同程度上提高了土壤 pH 值, Cd 能够降低 55%~75%^[20]。铁粉的作用为降低土壤的氧化还原电位; 铁粉氧化生成的氧化铁可与重金属形成复合沉淀; 壳聚糖能有效地降低土壤中的有效态 Cu 与 Cd 含量, 当重金属污染的土壤中施加壳聚糖后, 酶活性和微生物数量明显提高。海泡石中的空隙能吸附重金属, 降低其有效性; 石灰则主要是调节酸性土壤的 pH 值, 使其升高, 从而使有效态重金属含量降低。将无机组分(铁粉、海泡石、石灰)与有机组分(壳聚糖、鸡粪)组合, 可以相互促进对重金属的钝化作用^[11], 比如小白菜地上部 Cd 降低了 83%、Pb 降低了 67%、Zn 降低了 40%^[11](表 2)。

2.2.3 淹水土壤

现有的一些钝化剂具有氧化特性, 因此只适用于旱地土壤(耗氧条件), 长期淹水条件下有可能因还原变性而丧失固定能力^[21]。淹水土壤基质重金属的钝化

表 1 设施菜地土壤基质下重金属钝化技术应用

Table 1 Applied cases of heavy metal passivation technology in facilities vegetable soil

序号	目标重金属	钝化剂组成及比例(按质量计)	钝化剂用量	钝化效果	参考文献
1	Cd	钢渣(二氧化硅 23.5%~31.6%, 氧化钙 41.0%~54.1%, 三氧化二铝 1.8%~4.5%, 氧化镁 1.3%~9.6%, 五氧化二磷 0.1%~0.7%, 氧化锰 0.7%~1.5%)	与栽培基质的质量比 5‰~10‰	Cd 降低 45%~90%	[10]
2	Cu、Zn、Pb、Cd	生物炭 50%~60%、麦饭石粉 5%~10%、硅藻土粉 5%~10%、褐煤 10%~20% 和粉煤灰 10%~20%	每 667 m ² 50~100 kg	Cd 和 Pb 降幅 50% 和 30%	[16]
3	Cu、Zn、Pb、Cd	麦饭石粉 10%~30%、硅藻土粉 10%~30%、沸石粉 10%~20%、褐煤 20%~30%、粉煤灰 25%~35%	每 667 m ² 50~100 kg	土壤和小油菜 Cu、Zn、Pb、Cd 有效态降幅分别为 15%、16%、25%、20% 和 16%、10%、30%、35%	[14]
4	Cu、Zn、Pb、Cd、Cr	有机肥 4 g、生石灰 2~5 g、膨胀珍珠岩或膨胀沸石 4~6 g	与栽培基质的质量比 10‰~15‰	Cd 降低约 71%	[8]

表 2 酸性土壤基质下重金属钝化技术应用案例
Table 2 Applied cases of heavy metal passivation technology in acidic soil

序号	目标重金属	钝化剂组成及比例(按质量计)	钝化剂用量(与基质质量比)	钝化效果	特点	参考文献
1	Cd	非金属硅酸盐矿 20%~30%,粉煤灰 20%~35%,氢氧化钙 15%~50%,磷酸盐 10%~20%	经济施加量为 0.05%~0.20%,优选为 0.15%	Cd 降低 55%~75%	对酸性、中性 Cd 污染,中、轻度农田有稳定的效果;成本低,用量少	[20]
2	Cd、Pb、Zn	铁粉 1~4 份,壳聚糖 4~6 份,鸡粪 4 份,海泡石 4~6 份,石灰 2~5 份	15~25 g·kg ⁻¹	小白菜地上部降低 Cd 83%、Pb 67%、Zn 40%	降低土壤的氧化还原电位;将无机组分与有机组分组合	[11]

技术研究以田间试验为主,少量采用实验室内盆栽方法。涉及的主要污染物为 Cd。用到的钝化剂主要有(1)黏土矿物,如沸石等;(2)碳材料,如生物炭等;(3)硅钙材料,如硅钾肥、铝矾土复合制剂等;(4)有机物料,如腐植酸、茶叶渣及山核桃壳粉等;(5)工业废弃物,如赤泥、污泥等。钝化剂的用量为土壤基质质量的 0.5%~3%,对土壤 Cd 的降幅为 5.7%~66%,对作物 Cd 的降幅为 36%~66.5%。以湘中某工矿区稻田淹水土壤受到了严重的重金属污染为例,污染程度为 Cd > Pb > Zn。在淹水 3、6、9 个月后,Zn、Cu、Pb、Cd 的残渣态基本保持不变,说明短时间的处理对原生相重金属的影响不大^[22]。4 种重金属形态均以残渣态最低,特别是 Cu 和 Cd^[22]。山核桃壳富含纤维素和半纤维素等生物质,吸附能力较强,已见利用山核桃壳对水环境中 Cu、Cr、Hg、Cd 等的吸附效果,然而相对于水环境,吸附土壤重金属的影响因素更为复杂。铝矾土为明矾炼制过程中的副产物,磨碎后具有粒度细、分散性好、比表面积大等特点。郭彬等^[21]首次公开了将山核桃壳和铝矾土开发为土壤重金属钝化剂的报道,对土壤、作物 Cd 降幅分别为 44%~66%、36%~56%。杨占彪等^[9]首次公开了茶叶渣作为钝化剂应用于土壤 Cd 污染,Cd 降幅为 5.7%~10.9%。施入茶叶渣不会破坏土壤的结构,还可以提高肥力,制备方法简单,成本几乎为零(表 3)。不同钝化剂对于不同种类和性质的重金属钝化效果存在一定差异,因而,在实际应用中对重金属具有一定的选择性;对于复合污染土壤来说,单

一的钝化剂很难达到修复应用的标准。

2.3 基于城市污泥基质下重金属钝化技术

郭广慧等^[24]分析了 2006—2013 年中国城市污泥重金属 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、As、Cr 和 Ni 含量分别为 182.5、65.3、729.6、2.1、1.4、11.5、97.5 mg·kg⁻¹ 和 44.9 mg·kg⁻¹,与《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)比较,超标率分别为 2.3%、0、5.9%、5.5%、2.9%、0、0 和 3.5%;与酸性土壤污泥农用污染物控制标准限值比较,超标率分别为 7.1%、1.3%、10.3%、27.4%、20.0%、0、1.6%和 12.1%。不同区域城市污泥重金属含量存在一定差异,城市污泥 Hg 和 As 在北方地区含量较高,而 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr 和 Ni 在南方地区含量较高。

城市污泥基质重金属的钝化技术研究以实验室内试验为主,比如在水热反应釜中,少有工程规模的应用。涉及的主要污染物为 Hg、As、Pb、Fe、Cr、Cd、Cu 和 Zn 等,平均钝化率分别为 31%、23%、40%、57%、54%、38%、68%和 39%。用到的钝化剂主要有含磷材料,如羟基磷灰石;黏土矿物,如沸石^[25]、海泡石、膨润土、碱性铁矾土、蒙脱石^[26];硅钙材料,如石灰;工业废弃物,如粉煤灰^[27]及尿素^[28]等。钝化剂的用量按质量计为污泥基质的 1%~30%。将尿素作为钝化剂,没有污染元素,并能增加堆肥后污泥的肥力。堆肥后,残渣态重金属提高:Hg 23.4%~34.6%、As 25.0%~33.5%、Pb 24.1%~34.9%、Fe 56.8%~64.8%、Cr 51.1%~68.0%、Cd 13.2%~24.4%^[28]。粉煤灰中的碱性物质 CaO 和 MgO

表 3 淹水土壤基质下重金属钝化技术应用案例
Table 3 Applied cases of heavy metal passivation technology in flooded soil

序号	目标重金属	钝化剂组成及比例(按质量计)	钝化剂用量(与基质质量比)	钝化效果	特点	参考文献
1	Cd	沸石 20~30 份,赤泥 20~30 份,生物炭 20~30 份,腐植酸 20~30 份,硅钾肥 5~15 份	2.25~3:100	对植株 Cd 降幅为 45.6%~66.5%	适用于各种农作物,尤其降低 Cd 含量	[23]
2	Cd	茶叶渣	3:100	对土壤 Cd 降幅为 5.7%~10.9%	不破坏土壤结构,提高肥力;制备简单,成本低;资源价值最大化	[5]
3	Cd	山核桃壳粉与铝矾土质量比为 80~95:5~20	0.5~1.0:100	对土壤、作物 Cd 降幅分别为 44%~66%、36%~56%	适用于淹水条件下的生物-无机复合型土壤	[21]

等有利于重金属生成残渣态,被广泛用于钝化污泥,然而采用酸改性方式处理粉煤灰,同样达到了优异的钝化效果,残渣态 Cu、Zn 分别提高 62.2%~77.8%和 8.6%~17.7%^[27]。将钝化剂、生活污水、稻秆、畜禽粪便和微生物菌剂混合均匀,得到混合物料,可以使污泥稳定化,不会腐臭;同时通过厌氧过程对有机物进行降解,改善污泥的脱水性能,但仅适用于有机质含量较高的北方污泥,对有机质含量较低的南方污泥就不太适用^[25]。添加介孔氧化硅可有效吸附重金属离子,并利用纳米颗粒表面基团与重金属离子反应,从而改变重金属形态。同时表面含有大量 2~50 nm 的孔道,为微生物的栖息提供场所,提高堆肥效率。添加介孔氧化硅与堆肥前相比,可迁移性 Cu、Pb、Zn 的含量分别下降了 67.3%、32.2%和 72.8%^[1](图 3 和表 4)。

2.4 基于畜禽粪便基质下重金属钝化技术

我国每年使用的微量元素添加剂约为 15 万~18 万 t,大约有 10 万 t 左右随禽畜粪便排出^[29]。据对我国华北 8 省(市)有机肥的调查^[30-31],当前有机废弃物中的重金属含量与 20 世纪 90 年代初相比,鸡粪和猪粪中 Zn、Cu、Cr、Cd、As、Hg 增加较多,牛粪中 Zn、Cu、As、Hg 含量增加,羊粪则变化不大。畜禽粪便堆肥中 Zn、Cu、Cr 增加了 2~4 倍。个别养殖小区的猪粪中 Zn、Pb 含量高达 2300 mg·kg⁻¹ 和 400 mg·kg⁻¹^[32]。对照国家《农用污泥中污染物控制标准》(Cu、Zn、Cr、As 控制最高标准值为 500、1000、1000、75 mg·kg⁻¹),部分畜禽粪便重金属超标。Cu、Zn 含量均表现为猪粪>鸡粪>牛粪,且 Zn>Cu^[29];重金属形态分析结果表明,Cu 的形态分布规律略有差异,对于鸡粪和猪粪均有机结合态>残渣态、铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态、可交换态,牛粪为残渣态>有机结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态、可交换态。Zn 的形态分布规律

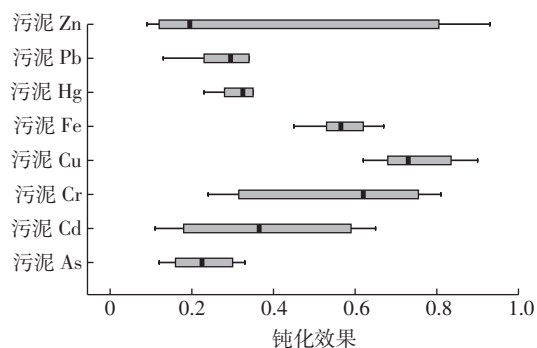


图 3 城市污泥基质中重金属钝化技术的应用效果

Figure 3 Application effects of heavy metal passivation technology in urban sludge

均为残渣态>有机结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态、可交换态。

国内外控制畜禽粪便中重金属污染的主要方法是在堆肥化过程中加入钝化剂,利用畜禽废弃物有机物形态变化络合固定重金属,使其活性钝化,生物有效性显著降低^[33]。目前的专利技术主要针对猪粪和鸡粪,涉及的污染物为 Hg、As、Pb、Cr、Cd、Cu 和 Zn 等,平均钝化率分别为 19%、41%、58%、78%、28%、42%和 62%。用到的钝化剂主要有(1)黏土矿物,如海泡石、膨润土、凹凸土等^[33];(2)碳材料,如秸秆炭等^[3,34];(3)含磷材料,如钙镁磷肥等^[35];(4)硅钙材料,如沸石等^[36];(5)有机物料,如腐植酸、稻草粉等^[3,34];(7)工业废弃物,如粉煤灰等^[35];(8)其他,如乙硫氮^[36]。钝化剂的用量按质量计为畜禽粪便基质(湿质量)的 2%~41%(表 5)。钝化剂含生物质炭的情况下,用量较低为 13%左右^[34]。堆肥后有机肥的田间施用量为 1500~3000 kg·hm⁻²^[3]。钝化剂和有机肥配施,能最大程度地阻断重金属进入食物链^[35]。钝化剂对堆肥中可交换态重金属具有极强的钝化能力,As、Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 的

表 4 城市污泥基质下重金属钝化技术应用案例

Table 4 Applied cases of heavy metal passivation technology in urban sludge

序号	目标重金属	钝化剂组成	钝化剂用量 (与基质质量比)	钝化效果	特点	参考文献
1	Cu、Zn、Pb、Cr	尿素	1%~5%	Hg、As、Pb 残渣态分别提高 24%~37%, Fe、Cr 50%~69%, Cd 13%~25%	适用于各种土壤和植物,没有污染,能增加肥力	[28]
2	Zn、Cu	酸改性粉煤灰	5%~15%	残渣态 Cu、Zn 分别提高 62.2%~77.8%和 8.6%~17.7%	可还原态和残渣态重金属比例大幅升高	[27]
3	Zn、Cu、Cd、Ni	沸石和膨润土	5%~30%	将钝化剂、污泥、稻秆、畜禽粪便和微生物菌剂混合堆肥	降解有机物,可回收沼气,降低能耗;适用于有机质高的北方污泥	[25]
4	Zn、Cu、Cd、As	钠基蒙脱石	1%~5%	可迁移态 Cu、Pb、Zn 分别下降 90.5%、91.7%和 91.1%	具有较大比表面积和孔隙率,有良好吸附能力	[26]
5	Cu、Pb、Zn	介孔氧化硅	1%~5%	可迁移性 Cu、Pb、Zn 含量分别下降 67.3%、32.2%和 72.8%	有效吸附,表面基团与离子反应;表面大量微孔道,加速微生物的生长繁殖	[1]

浓度普遍升高,表现为明显的“相对浓缩效应”^[37],但形态向有效性较低的方向转化。应用由沸石、粉煤灰和钙镁磷肥组成的钝化剂,猪粪堆肥中可交换态 As 的钝化效果为 70%以上,可交换态 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 等的钝化效果均在 85%以上^[35],同时钙镁磷肥不仅能降低重金属活性,且极大提高了猪粪堆肥供应磷素营养的能力。由秸秆、生物炭与生物腐植酸组成的钝化剂,不仅用于对畜禽粪便中的重金属在堆肥过程中进行钝化,钝化后的堆肥施入土壤中还能够使土壤中的重金属进一步钝化^[3]。乙硫氮的钝化能力非常强,很少量(畜禽粪便干质量的 0.15%~0.30%)即可取得较高的重金属钝化率,可交换态 Mn 的钝化率至少为 40%,可交换态 Cu、Zn 和 Cr 的钝化率至少为 60%。可在中、轻度重金属污染的粪便中使用,对于多种重金属元素引起的复合污染也有显著效果(图 4 和表 5)^[36]。

3 结论

(1)我国的重金属钝化专利申请自 2014 年后进入快速增长阶段,且目前多数研究属于实验室内试验(小型模拟器、盆栽试验等),时间短、规模小,与实地修复环境有较大差异。为使试验结果应用到实际当中,需要进行长期的田间定位试验。

(2)重金属钝化效果受环境基质性质、污染元素及浓度、钝化剂种类及用量等影响较大,且材料本身可能带来二次污染,迫切需要找到成本低廉且环境友好的修复材料进行推广应用。有机类固定剂易产生二次污染,天然矿物类的固定率较低,固定剂以及农艺措施的联合可显著调高钝化修复效果,同时避免了一

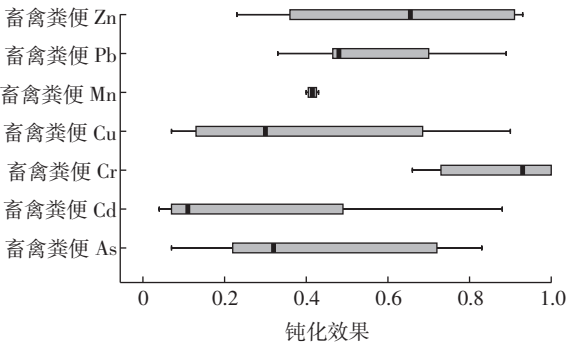


图 4 畜禽粪便基质中重金属钝化技术的应用效果
Figure 4 Application effects of heavy metal passivation technology in livestock manure

种钝化剂显著改变土壤的不利影响。粪便和固体废物堆肥,在钝化重金属的同时,还提供一种营养来源,同时改善土壤物理结构。

(3)新型材料逐渐被用到重金属钝化中,如介孔材料、功能膜材料和纳米材料等,对高效吸附剂的筛选和分离技术仍需进一步研究和完善。由于新型材料具有特殊的表面结构和粒度,在较低施用量下就具有较好的修复效果,避免因施用量较大或者反复施加增大二次环境风险。同时,应对现有钝化剂进行改性,增加其修复性能,研制更优质的新型修复材料。

(4)钝化剂修复机理仍需进一步研究,在不断提高修复效果的同时,也应加强研究技术应用是否会对根际环境产生不利影响等。由于植物根际生态环境的微域性、动态性和复杂性,根系分泌物和微生物在重金属根际环境行为的作用机制还不甚明确,对重金属环境行为的调控和修复仍需加强。

表 5 畜禽粪便基质下重金属钝化技术应用案例

Table 5 Applied cases of heavy metal passivation technology in livestock manure

序号	目标重金属	钝化剂组成	钝化剂用量 (按质量计)	钝化效果	特点	参考文献
1	Cu、Zn、As、Hg、 Pb、Cr、Cd	膨润土 5~6 份,稻草粉 3~5 份, 草炭 7~10 份,硅藻土 5~7 份, 草木灰 5~10 份,沸石 2~3 份	27%~41%	Cu、Zn、As、Hg、Pb、Cr、Cd 的生物 有效性降幅:53.5%、54.8%、 37.8%、39.6%、33.5%、51.3% 和 43.2%	反应时间短,集污泥脱水、 钝化一体;没有污染, 增加堆肥后的肥力	[33]
2	Cd、Pb、Cr、 Cu、Zn	8~15 kg 沸石,10~15 kg 粉煤灰和 5~10 kg 钙镁磷肥	2%~3.5%	As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 生物 有效性降幅:82.9%、77.8%、 80.2%、72.4%、83.2%、79.1%	极强的钝化能力,磷生物 有效性显著提高	[35]
3	Cu、Cd	秸秆、生物炭与生物腐植酸的 比为 10:2~6:1~3	10%~12.5%	可交换态 Cu、Cd 生物有效性降 幅:7.4%~11.4%、3.8%~19.8%	提升堆肥品质,施入土壤后 进一步钝化重金属	[3]
4	Mn、Zn、Cu、 Cr	乙硫氮	0.15%~0.30% (干质量)	可交换态 Mn 的钝化率大于 40%, 可交换态 Cu、Zn 和 Cr 大于 60%	钝化能力强,对复合污染 效果显著	[36]
5	Cu、Zn、Pb、As	褐藻生物炭 50%,凹凸棒土 40%~60%,海泡石余量	5%	Cu、Zn、Pb 和 As 钝化率分别为 30.0%、36.2%、48.3%、32.3%	缩短堆肥时间 6 d,提高脱水率 10.3%,减少氮素损失 24.2%; 原料环境友好,提高保肥效果	[7]

参考文献

- [1] 黄健, 舒增年. 以介孔氧化硅为重金属钝化剂和微生物载体的堆肥方法: CN 105347972 A[P]. 2015-12-14.
HUANG Jian, SHU Zeng-nian. The mesoporous silica is a heavy metal deactivator and a microbial carrier composting method: CN 105347972 A[P]. 2015-12-14.
- [2] 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.
LI Da-rong, WU Li-xiang, NING Xiao-jun, et al. Effects of different passivating agents on available lead and cadmium in soil[J]. *Environmental Protection Science*, 2013, 39(3): 46-49.
- [3] 沈玉君, 赵立欣, 孟海波, 等. 一种重金属钝化剂及其应用: CN 105623670 A[P]. 2015-12-21.
SHEN Yu-jun, ZHAO Li-xin, MENG Hai-bo, et al. A heavy metal deactivator and its application: CN 105623670 A[P]. 2015-12-21.
- [4] 韦树燕, 黄宇妃, 宋波. 重金属污染土壤化学钝化剂应用研究进展[J]. 资源节约与环保, 2013(6): 143-144.
WEI Shu-yan, HUANG Yu-fei, SONG Bo. Advances in application of chemical reactor for heavy metal contaminated soil[J]. *Resource Conservation and Environmental Protection*, 2013(6): 143-144.
- [5] 杨占彪, 徐小逊, 吕严凤, 等. 一种土壤重金属钝化剂及其制备方法: CN 106238453 A[P]. 2016-12-21.
YANG Zhan-biao, XU Xiao-xun, LÜ Yan-feng, et al. A soil heavy metal deactivator and its preparation and use method: CN 106238453 A[P]. 2016-12-21.
- [6] 许超, 夏北成, 吴海宁. 尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2293-2296.
XU Chao, XIA Bei-cheng, WU Hai-ning. Distribution and bioavailability of heavy metals in tailings and surrounding farmland of tailings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2293-2296.
- [7] 孙万春, 马军伟, 林辉, 等. 一种降低堆肥中重金属有效性的方法: CN 105906454 A[P]. 2016-08-31.
SUN Wan-chun, MA Jun-wei, LIN Hui, et al. A method for reducing the effectiveness of heavy metals in composting: CN 105906454 A[P]. 2016-08-31.
- [8] 蒋光月, 朱宏斌, 王丽, 等. 蔬菜地土壤重金属钝化剂: CN 101322974 A[P]. 2008-12-27.
JIANG Guang-yue, ZHU Hong-bin, WANG Li, et al. Vegetable soil heavy metal passivator: CN 101322974 A[P]. 2008-12-27.
- [9] 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.
WANG Lin, XU Ying-ming, SUN Guo-hong, et al. Study on the effect and mechanism of sepiolite and phosphate on soil passivation and remediation of paddy soil contaminated by cadmium and lead[J]. *Journal of Eco-Environment*, 2012, 21(2): 314-320.
- [10] 李吉进, 孙钦平, 许俊香, 等. 一种重金属钝化剂: CN 106281330 A[P]. 2015-05-14.
LI Ji-jin, SUN Qin-ping, XU Jun-xiang, et al. A heavy metal passiva-
- tor: CN 106281330 A[P]. 2015-05-14.
- [11] 贺前锋, 周妍, 朱烨, 等. 一种农田土壤重金属钝化剂及其应用: CN 106010562 A[P]. 2016-10-12.
HE Qian-feng, ZHOU Yan, ZHU Ye, et al. A kind of soil heavy metal deactivator and its application: CN 106010562 A[P]. 2016-10-12.
- [12] Yin Y, Liang C H, P J. Effect of greenhouse soil management on soil aggregation and organic matter in northeast China[J]. *Catena*, 2015, 133: 412-419.
- [13] Chai C, Cheng Q, Wu J, et al. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of vegetable greenhouses in Shandong, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 142: 181-188.
- [14] 张玉革, 姜勇, 孟凡祥, 等. 一种设施菜田土壤重金属钝化剂及其制备方法: CN 101805617 B[P]. 2009-02-16.
ZHANG Yu-ge, JIANG Yong, MENG Fan-xiang, et al. A kind of soil heavy metal deactivator and its preparation method: CN 101805617 B[P]. 2009-02-16.
- [15] 李树辉. 北方设施菜地重金属的累积特征及防控对策研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
LI Shu-hui. Cumulative characteristics of heavy metals in vegetable farms and their control strategies[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- [16] 张玉革, 姜勇, 陈利军, 等. 生物炭混配型设施菜田土壤重金属钝化剂及其制备方法: CN 102807872 A[P]. 2012-12-05.
ZHANG Yu-ge, JIANG Yong, CHEN Li-jun, et al. Biological carbon mixed type facilities vegetable soil heavy metal deactivator and its preparation method: CN 102807872 A[P]. 2012-12-05.
- [17] Fernández-Calviño D, Cutillas-Barreiro L, Paradelo-Núñez R, et al. Heavy metals fractionation and desorption in pine bark amended mine soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 192: 79-88.
- [18] 廖柏寒, 曾敏, 郭朝晖, 等. 模拟酸雨下自然红壤与污染红壤中 Cd, Cu, Zn 的释放特征[J]. 环境化学, 2009, 28(3): 343-349.
LIAO Bo-han, ZENG Min, GUO Zhao-hui, et al. Characteristics of release of Cd, Cu and Zn in natural red soil and red soil under simulated acid rain[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(3): 343-349.
- [19] 赵婕. 重金属中高污染农田土壤的化学淋洗-植物吸取联合修复技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
ZHAO Jie. Study on chemical leaching and plant remediation techniques for high-polluted soils in heavy metals[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.
- [20] 石太宏, 程乾坤, 石亦佳, 等. 一种适于南方稻田酸性镉污染土壤重金属钝化剂: CN 106433651 A[P]. 2016-10-30.
SHI Tai-hong, CHENG Qian-kun, SHI Yi-jia, et al. A heavy metal passivating agent suitable for acid cadmium contaminated soil in southern paddy field: CN 106433651 A[P]. 2016-10-30.
- [21] 郭彬, 刘琛, 李凝玉, 等. 一种适用于淹水环境下的土壤重金属钝化剂及其应用: CN 104789227 A[P]. 2015-07-22.
GUO Bin, LIU Chen, LI Ning-yu, et al. A soil heavy metal deactivator suitable for flooding and its application: CN 104789227 A[P]. 2015-07-22.
- [22] 甘国娟. 土壤-水稻系统重金属迁移特征与区域污染风险评估[D].

- 长沙:中南林业科技大学, 2013.
- GAN Guo-juan. Soil-rice system heavy metal migration characteristics and regional pollution risk assessment[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2013.
- [23] 高 倩, 陈凤茹, 高慧丰. 复合重金属钝化组合物: CN 106281329 A [P]. 2015-05-14.
- GAO Qian, CHEN Feng-ru, GAO Hui-feng. Compound heavy metal passivated composition: CN 106281329 A[P]. 2015-05-14.
- [24] 郭广慧, 陈同斌, 杨 军, 等. 中国城市污泥重金属区域分布特征及变化趋势[J]. 环境科学学报, 2014, 34(10): 2455-2461.
- GUO Guang-hui, CHEN Tong-bin, YANG Jun, et al. Distribution characteristics and changing trend of heavy metal in urban sludge in China[J]. *Journal of Environmental Science*, 2014, 34(10): 2455-2461.
- [25] 冉启洋, 贺治国, 毛永强, 等. 一种利用城市污泥快速制备土壤改良剂的方法: CN 106495945 A[P]. 2016-11-10.
- RAN Qi-yang, HE Zhi-guo, MAO Yong-qiang, et al. A method for rapid preparation of soil improver by using municipal sludge: CN 106495945 A[P]. 2016-11-10.
- [26] 黄 健, 舒增年. 一种脱水污泥高效好氧堆肥方法: CN 105367148 A[P]. 2015-12-14.
- HUANG Jian, ZENG Shu-nian. An efficient aerobic composting method for dehydrated sludge: CN 105367148 A[P]. 2015-12-14.
- [27] 刘甜甜, 赫俊国, 唐 建, 等. 一种基于钝化贮存污泥中重金属的粉煤灰改性方法: CN 106622111 A[P]. 2017-01-12.
- LIU Tian-tian, HAO Jun-guo, TANG Jian, et al. A modified method of fly ash based on heavy metal in passivation storage sludge: CN 106622111 A[P]. 2017-01-12.
- [28] 任福民, 门正宇, 郝慧明, 等. 一种采用尿素做钝化剂的城市污泥重金属钝化方法: CN 104402179 A[P]. 2014-11-28.
- REN Fu-min, MEN Zheng-yu, HAO Hui-ming, et al. A passivation method of heavy metals for municipal sewage sludge using urea as passivator: CN 104402179 A[P]. 2014-11-28.
- [29] 刘秋萌. 不同钝化剂对畜禽粪便模拟施肥土壤重金属吸附特性和活性的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- LIU Qiu-meng. Effects of different passivating agents on adsorption characteristics and activity of heavy metals in soils simulated by fertilization of livestock and poultry manure[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [30] 黄鸿翔, 李书田, 李向林, 等. 我国有机肥的现状与发展前景分析[J]. 土壤肥料, 2006(1): 3-8.
- HUANG Hong-xiang, LI Shu-tian, LI Xiang-lin, et al. Analysis of current situation and development prospect of organic fertilizer in China [J]. *Soil and Fertilizer*, 2006(1): 3-8.
- [31] 孙万春, 马军伟, 林 辉, 等. 一种鸡粪堆肥用重金属钝化剂: CN 105906404 A[P]. 2016-03-29.
- SUN Wan-chun, MA Jun-wei, LIN Hui, et al. A heavy metal deactivator for chicken manure composting: CN 105906404 A[P]. 2016-03-29.
- [32] 黄玉溢, 陈桂芬, 刘 斌, 等. 畜禽粪便中重金属含量、形态及转化的研究进展[J]. 广西农业科学, 2010(8): 807-809.
- HUANG Yu-yi, CHEN Gui-fen, LIU Bin, et al. Research progress on the content, morphology and transformation of heavy metals in livestock and poultry manure[J]. *Guangxi Agricultural Sciences*, 2010(8): 807-809.
- [33] 吴建富, 蔡海生, 卢志红, 等. 一种降低猪粪堆肥中重金属含量的复合钝化剂及其应用: CN 106242647 A[P]. 2016-07-28.
- WU Jian-fu, CAI Hai-sheng, LU Zhi-hong, et al. A compound passivating agent for reducing heavy metal content in pig manure composting and its application: CN 106242647 A[P]. 2016-07-28.
- [34] 沈玉君, 赵立欣, 孟海波, 等. 一种环保型生物基有机肥及制备方法: CN 105037027 A[P]. 2014-10-24.
- SHEN Yu-jun, ZHAO Li-xin, MENG Hai-bo, et al. A kind of environment-friendly bio-based organic fertilizer and its preparation method: CN 105037027 A[P]. 2014-10-24.
- [35] 刘 强, 荣湘民, 谢桂先, 等. 一种降低畜禽粪便堆肥中重金属生物有效性的钝化剂及使用方法: CN 101696136 A[P]. 2009-11-05.
- LIU Qiang, RONG Xiang-min, XIE Gui-xian, et al. A deactivating agent for reducing the bioavailability of heavy metals in composting of livestock and poultry manure and its use: CN 101696136 A[P]. 2009-11-05.
- [36] 魏德洲, 刘文刚, 杨培月, 等. 一种添加乙硫氮降低畜禽粪便中重金属离子活性的方法: CN 104016730 A[P]. 2014-05-29.
- WEI De-zhou, LIU Wen-gang, YANG Pei-yue, et al. A method for reducing the activity of heavy metal ions in livestock and poultry manure by adding ethylthiazide: CN 104016730 A[P]. 2014-05-29.
- [37] 蒋强勇. 不同钝化剂对猪粪堆肥重金属钝化效果研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2009.
- JIANG Qiang-yong. Effect of different passivating agents on heavy metal passivation of pig manure compost[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2009.