

土壤重金属污染化学修复方法研究进展

刘丽 (工业和信息化部电子第五研究所, 广东广州 510610)

摘要 概述了土壤重金属污染的来源、危害以及土壤重金属的主要化学修复方法, 包括化学淋洗法、化学固定/稳定化法、化学还原修复法和可渗透反应墙修复方法等。通过对这些修复方法的综述, 归纳了各种化学修复方法的应用, 且对土壤重金属修复方法进行了展望。

关键词 土壤污染; 重金属; 化学修复方法

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)19-06226-03

Research Progress on Chemical Remediation of Soils Contaminated by Heavy Metals

LIU Li (The Fifth Electronics Research Institute of Ministry of Industry and Information Technology, Guangzhou, Guangdong 510610)

Abstract An overview is given about the chemical remediation of heavy metal contaminated soils such as chemical leaching method, chemical fixation method, chemical reduction method and permeable reactive barrier method. The sources and hazards of soils contaminated by heavy metals are also generalized. Through review of these remediation methods, the applications of various chemical remediation methods were compared and the remediation methods of heavy metals contaminated were discussed.

Key words Contaminated soil; Heavy metal; Chemical remediation method

土壤污染是指人为活动产生的污染物进入土壤且积累到一定程度, 超过土壤的容纳和净化能力, 引起土壤质量恶化, 进而造成农作物或水间接被人体吸收, 达到危害人体健康的程度。土壤污染目前已成为除大气、水体污染之外的全球三大环境污染之一。

土壤污染一般可分为重金属污染、有机污染、放射性污染及病原微生物污染四大类。重金属(一般指铅、镉、汞、铬)污染目前是我国土壤污染中最严重的一种^[1], 约 3.6 万 hm^2 耕地土壤重金属超标^[2], 超标率达 12.1%, 其中多集中在珠三角、长三角、环渤海等发达地区, 由此每年因为重金属污染粮食达到 1 200 万 t, 造成的直接经济损失达 200 亿元^[3-4]。

重金属污染的土地一般只能通过化学检测或周边人群的健康状况确定, 同时由于重金属在土壤中较稳定, 不会自动进行微生物或化学降解, 对环境和人类的影响非常巨大^[5]。因此, 发展经济且高效的土壤修复技术, 对于生态环境的保护、农产品的质量安全和可持续发展的具有非常重要的意义。

1 土壤重金属污染的来源及危害^[6-7]

1.1 土壤中铅污染的来源及危害

土壤中的铅除了本身土壤中含有以外, 人为因素是其主要的来源。土壤中铅的人为来源主要是大气降尘, 矿产开发, 金属冶炼, 未处理三废的任意堆积、排放, 农用地的污灌以及含铅污泥的使用, 特别是汽车工艺的发展。四乙基铅作为防爆剂的使用添加到汽油中, 扩大了大气中铅的污染, 进入大气中的铅最终沉降到海洋和土壤^[8-12]。土壤中的铅通过植物系统转移至植物体内, 通过食物链转移至动物及人体内, 危害人类健康。

铅是一种严重危害人类健康的重金属元素。它可影响神经、造血、消化、泌尿、生殖和发育、心血管、内分泌、免疫、骨骼等各类器官, 主要是神经系统和造血系统。更为严重的

是, 它影响婴幼儿的生长和智力发育, 损伤认知功能、神经行为和学习记忆等脑功能, 严重者造成痴呆。

1.2 土壤中镉污染的来源及危害

土壤中镉的人为来源主要包括大气中镉的沉降, 如工业生产、汽车尾气排放及汽车轮胎磨损产生的含镉有害气体和粉尘, 经干湿沉降进入土壤; 施用含有镉的农药, 使用含镉地膜; 污水灌溉, 如采矿、电镀、碱性电池、染料、塑料稳定剂、油漆及轮胎生产工业废水未经处理或处理不达标, 镉随着污水灌溉进入土壤; 大量的含重金属废弃物堆积; 农田施用受污染的污泥及金属矿山的酸性废水等^[13-17]。

土壤中的镉通过食物链进入人体后, 主要分布在肝与肾中, 导致肾皮质坏死、肾小管损害。长期食用遭到镉污染的食品, 可导致骨质疏松、脆化、腰病、脊柱畸形, 即“痛痛病”^[15-16, 18-19]。

1.3 土壤中汞污染的来源及危害

土壤中汞的人为来源主要包括大气汞的干湿沉降, 使用电池、纸浆造纸等工业生产未经处理或处理不达标的工业废水的污水进行灌溉, 含汞肥料及有机汞农药的施用, 含汞废物的堆积以及采矿业等^[20-25]。

土壤中的汞通过食物链进入人体后, 经过长时间积累, 主要以精神神经异常、震颤为主要症状, 有时还会产生幻觉, 可伴随全身弯曲, 骨骼变脆。在 20 世纪 50 年代, 日本出现最严重的汞中毒事件, 由于当时发生地点在日水俣湾, 因此被称为“水俣病”^[20, 26]。

1.4 土壤中铬污染的来源及危害

铬在土壤常以六价铬 Cr(VI) 和三价铬 Cr(III) 2 种稳定价态存在^[27]。由于铬及其化合物在工业生产中广泛使用如冶金工业、电镀、皮革、油漆和涂料、颜料、印染、制药、照相制版等, 因此采用未经处理或处理不达标的工业废水的污水进行灌溉是土壤中铬的主要来源; 其次, 铬的采矿和加工业及含铬废物的堆积也是土壤中铬的来源之一^[8-9, 28-30]。

六价铬的毒性比三价铬的高 100 倍^[31], 是国际公认的 3 种致癌金属物之一。近年的一些研究表明, 六价铬经人体

作者简介 刘丽(1982-), 女, 辽宁营口人, 工程师, 硕士, 从事土壤重金属、有机污染物相关研究工作。

收稿日期 2014-06-09

吸收后会在细胞内被还原为三价铬,与细胞内大分子相结合后引起遗传密码的改变,进而引起细胞的突变和癌变。

2 土壤中重金属污染的化学修复方法

所谓土壤修复就是研究对被污染的土壤采取物理、化学或生物学技术措施,使存在于土壤中的污染物浓度减少或毒性降低或完全无害化,使得土壤能够部分或全部恢复到原始状态。

目前主要的土壤修复技术和手段一般包括工程修复、物理修复、化学修复及生物修复四大类型^[3,32-34]。随着修复技术的发展,土壤修复的理论研究不断深入,形成目前工程、物理、化学、生物多种修复方法共存的局面,并有由物理化学方法向生物方法发展的趋势,但是化学修复手段作为土壤修复的传统、有效的修复方式仍然有其不可替代的优势和特点。目前的化学修复方法主要包括化学淋洗修复方法,化学固定化、稳定化修复方法,化学还原修复方法,可渗透反应墙修复方法等。

2.1 化学淋洗修复方法 化学淋洗修复方法是通过重力或水力压头作用将淋洗液通入被污染的土壤中,通过络合或沉淀的方法,将污染土壤中固定在黏土颗粒表面的重金属从土壤中解吸并洗脱出来,然后对含有重金属的淋洗液进行回收和处理的方法^[30,35-37]。该方法的技术关键是寻找一种既能提取各种形态的重金属,又不破坏土壤结构的淋洗液。淋洗液应选择生物降解性好、不易造成土壤二次污染的清洗剂。目前,主要的淋洗液种类包括清水;螯合剂,包括 EDTA、DTPA 类人工螯合剂和柠檬酸、苹果酸、酒石酸盐等天然螯合剂;表面活性剂;无机溶剂,如酸、碱、盐等^[38]。

目前,化学淋洗修复方法对于重金属的重度污染效果较好,适合砂土和砂壤土等透水性好的土壤。Wasay 等^[39]比较了弱有机酸盐(柠檬酸和酒石酸盐)和强螯合剂(EDTA 和 DTPA)对重金属 Cr、Hg 和 Pb 污染土壤修复有效性,发现 EDTA 和 DTPA 能有效地去除 Hg 以外的重金属元素,也提取出大量的土壤营养元素;弱有机酸盐(柠檬酸和酒石酸盐)只淋滤少量的营养元素,同时能改善土壤结构。蒋先军等^[40]研究表明,EDTA 加入土壤仅 7 d,水溶态的镉增加数百倍,交换态的镉增加了数十倍。Andy 等^[41]建议用淋洗和泵出处理法修复铬污染土壤。

2.2 化学固定化/稳定化修复方法 化学固定化/稳定化修复方法指向被重金属污染的土壤中加入化学试剂或化学材料(如水泥和硅土),使得重金属钝化形成不溶性或移动性差、毒性小的物质而降低其在污染土壤中的生物有效性,减少其向其他环境系统的迁移或结合其他修复技术手段永久地消除污染物^[5,18,42-43]。目前,常用于处理重金属污染土壤的固化方法包括水泥及其他凝硬性材料固化法、热塑性微包胶处理、玻璃化及微波固化等方法^[44]。常用固化剂有卜特蓝水泥、硅酸盐、高炉渣、石灰、磷灰石、窑灰、飘尘、沥青、沸石、磷肥、海绿石、含铁氧化物材料、堆肥和钢渣等^[1,30]。

Alan 等^[45]利用含 80% 高炉矿渣的水泥固化 Cr 污染土壤,对 Cr 质量浓度超过 0.1% 的土壤固化后,固化后土壤中

Cr 浓度低于 0.000 5%,并且随着矿渣比例的提高,Cr 质量浓度进一步降低。廖敏等^[46]研究表明,黏土矿物和氧化物与重金属生成络合、螯合物,性质稳定,能在原位固化重金属。肖辉林等^[47]研究利用合成沸石钝化污染土壤的镉。Meng 等^[48]报道了用旧轮胎橡胶可固化污染土壤中二价汞,用乙酸浸提经旧轮胎橡胶固化的土壤。

2.3 化学还原修复方法 化学还原修复方法是一种原位修复方法,是利用化学还原剂将污染环境中的污染物质还原,从而去除的方法^[30,36]。如,可利用铁屑、硫酸亚铁或其他一些容易得到的化学还原剂将六价铬还原为三价铬,形成难溶的化合物,从而降低铬在环境中的迁移性和生物可利用性,减轻铬污染的危害。还原剂可以直接加入到土壤中,或采用“可渗透氧化还原反应墙”的形式。

根据采用的不同还原剂化学还原修复法,可以分为无机还原法和有机还原法^[49-50]。Andy 等^[41]认为,加入亚铁溶液将 Cr(VI)还原时,形成不溶沉淀——铬和铁的复合氢氧化物,可以用该法原位处理铬污染土壤。Geelhoed 等^[51]研究表明,可以使用硫酸亚铁将被铬污染土壤中的 Cr(VI)转变为低毒性的 Cr(III)。美国新泽西州哈得孙县 1905~1976 年产出 200 万 t 铬渣,由于底部富含腐烂植物有机层,层中细菌和有机物将雨水带入的 Cr(VI)还原^[52]。俄罗斯发明的铬渣安全贮坑内垫有一层富含腐殖土的泥煤,能将雨水从铬渣中淋溶流入的 Cr(VI)还原,并生成稳定的 Cr(III)铬络合物而固定,致流出贮坑的地下水不含铬。

2.4 可渗透反应墙修复方法 可渗透反应墙(Permeable reactive barrier,PRB),又称“渗透反应格栅技术”。它是一种被动原位处理技术^[36]。目前,在欧美等许多发达国家新兴起来的用于原位去除地下水及土壤中污染组分的方法。美国环保署 USEPA1998 年发行的《污染物修复 PRB 的技术》手册中指出,PRB 是在地下安置活性材料墙体以便拦截污染羽状体,使得污染羽状体通过反应介质后,其污染物能转化为环境接受的另一种形式,实现使污染物浓度达到环境标准的目标。当重金属沿地下水水流方向进入 PRB 处理系统,在具有较低渗透性的化学活性物质的作用下,发生沉淀反应、吸附反应、催化还原反应或催化氧化反应,使得污染物转化为低活性的物质或降解为无毒的成分,目前我国还处于实验室研究阶段。

3 展望

目前重金属污染土壤的修复方法多种多样,但很多仍处于实验开发阶段。任何一种单一的修复手段都无法满足日益复杂的土壤重金属污染。同时,由于污染的土壤面积在迅速的扩大,而相应的修复技术的发展远远落后于日益严峻的重金属土壤污染,因而加大土壤污染的技术创新和多种修复技术综合应用进行土壤修复势在必行。

参考文献

- [1] 陈怀满,郑春荣.中国土壤重金属污染现状与防治对策[J].人类环境杂志,1999,28(2):130-134.
- [2] 任旭喜.土壤重金属污染及防治对策研究[J].环境保护科学,1999,25(5):31-33.

- [3] 陈承利, 廖敏. 重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(10): 1-8.
- [4] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 206.
- [5] 张丽娟, 汪益敏, 陈页开, 等. ISS 土壤固化剂在渠道防渗中的试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2004, 6(6): 18-21.
- [6] 龙新究, 杨肖娥. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002, 13(6): 757-762.
- [7] 曹斌, 何松洁, 夏建新. 重金属污染现状分析及其对策研究[J]. 中央民族大学学报: 自然科学版, 2009, 18(1): 29-33.
- [8] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立. 土壤中铅的来源及生物有效性[J]. 土壤通报, 2005, 36(5): 765-772.
- [9] 杨晓泉, 卞华伟. 食品毒理学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 115-121.
- [10] 杨小波, 吴庆书. 城市生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 124-129.
- [11] 乔显亮, 骆永明, 吴胜春. 污泥的土地利用及其环境影响[J]. 土壤, 2000, 32(2): 79-85.
- [12] 张辉, 马东升. 城市生活垃圾向土壤释放重金属研究[J]. 环境化学, 2001, 20(1): 43-47.
- [13] 高志岭, 刘建玲, 廖文华. 磷肥施用与镉污染的研究现状及防治对策[J]. 河北农业大学学报, 2001, 24(3): 90-99.
- [14] 张书海, 林树生. 交通干线镉污染对两侧土壤和蔬菜的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(3): 27-36.
- [15] 刘国胜, 童潜明, 何长顺, 等. 土壤镉污染调查研究[J]. 四川环境, 2004, 23(5): 8-10.
- [16] 张兴梅, 杨清伟, 李扬. 土壤镉污染现状及修复研究进展[J]. 河北农业科学, 2010, 14(3): 79-81.
- [17] 刘育红. 土壤镉污染的产生及治理方法[J]. 青海大学学报: 自然科学版, 2006, 24(2): 75-80.
- [18] 陈志良, 莫大伦, 仇荣亮. 镉污染对生物有机体的危害及防治对策[J]. 环境保护科学, 2001, 27(4): 37-39.
- [19] 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 等. 土壤重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 79-84.
- [20] 李川江, 冉鸣. 土壤汞污染与土壤汞污染防治[J]. 重庆三峡学院学报, 2009, 25(3): 67-70.
- [21] 方凤满, 王起超. 土壤汞污染研究进展[J]. 土壤与环境, 2000, 9(4): 326-329.
- [22] 杨燕娜, 温小乐. 土壤汞污染及其治理措施的研究综述[J]. 能源与环境, 2006(3): 9-11.
- [23] 何中发, 方正, 孙彦伟, 等. 农用地土壤中汞元素形态特征浅析[J]. 上海地质, 2009(1): 45-49.
- [24] 舒代宁. 环境汞污染与健康[J]. 乐山师专学报: 自然科学版, 1998, 19(1): 28-31.
- [25] 鲁洪娟, 倪吾钟, 叶正钱, 等. 土壤中汞的存在形态及过量汞对生物的不良影响[J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 597-599.
- [26] 汤庆合, 丁振华, 王文化. 不同垃圾填埋单元土壤-植物系统中汞的污染和迁移[J]. 上海环境科学, 2003, 22(11): 768-771.
- [27] 胡望均. 常见有毒化学品环境事故应急处理技术与监测方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 75-77, 102-109.
- [28] 徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等. 铬污染及其生态效应[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(S1): 8-9.
- [29] 陈静生, 张国梁, 穆岚, 等. 土壤对六价铬的还原容量初步研究[J]. 环境科学学报, 1997, 17(3): 78-83.
- [30] 许友泽, 成应向, 向仁军. 铬污染土壤修复技术研究进展[J]. 化学工程与装备, 2010(5): 127-129.
- [31] 李静萍, 杜亚利. 铬对人体的作用[J]. 甘肃科技, 2003, 19(12): 118-119.
- [32] 高翔云, 汤志云, 李建和, 等. 国内土壤环境污染现状与防治措施[J]. 环境保护, 2006(4): 50-53.
- [33] 刘磊, 肖艳波. 土壤重金属污染治理与修复方法研究进展[J]. 长春工程学院学报: 自然科学版, 2009, 10(1): 73-78.
- [34] 徐良将, 张明礼, 杨浩. 土壤重金属污染修复方法的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(6): 3419-3422.
- [35] 程英, 王俭, 刘明霞, 等. 农田土壤重金属汞、镉污染的治理措施[J]. 北方环境, 2002(2): 71-72.
- [36] 纪柱. 铬污染土壤的修复[J]. 无机盐工业, 2008, 40(2): 47-50.
- [37] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2004, 35(3): 365-370.
- [38] 佟洪金, 涂仕华, 赵秀兰. 土壤重金属污染的治理措施[J]. 西南农业学报, 2003(16): 33-37.
- [39] WASAY S A, BARRINGTON S, TOKUNAGA S. Organic acids for the in-situ remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in columns[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2001, 3: 301-314.
- [40] 蒋先军, 骆永明, 赵其国. 镉污染土壤的植物修复及 EDTA 调控研究 II. EIYA 镉的形态及其生物毒性的影响[J]. 土壤, 2001(4): 202-204.
- [41] ANDY D, ROGER O L. The geochemistry of chromium migration and remediation in the subsurface[J]. Ground Water, 1995, 33(5): 759-768.
- [42] 张长波, 罗启仕, 付融冰. 固化剂对土壤中重金属的稳定作用及其在河岸固化护坡中的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10): 2050-2056.
- [43] 郭观林, 周启星, 李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2005, 16(10): 1990-1996.
- [44] 关亮, 郭观林, 汪群慧, 等. 不同胶结材料对重金属污染土壤的固化效果[J]. 环境科学研究, 2010(1): 106-111.
- [45] ALAN M L, KUKACKA L E. Blast furnace slag modified grouts for in situ stabilization of chromium-contaminated soil[J]. Waste Management, 1993, 15: 193-206.
- [46] 廖敏, 谢正苗, 黄昌勇. 镉在土水系统中的迁移特征[J]. 土壤学报, 1998, 35(2): 179-184.
- [47] GWOREK B, 肖辉林. 利用合成沸石钝化污染土壤的镉[J]. 热带亚热带土壤科学, 1992, 1(1): 58-60.
- [48] MENG X G, HUA Z. Immobilization of mercury (II) in contaminated soil with used tire rubber[J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 57: 231-241.
- [49] 张亚丽, 沈其荣, 姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 212-218.
- [50] 余贵芬, 蒋新, 孙磊. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述[J]. 生态学报, 2002, 22(5): 770-776.
- [51] GEELHOED J S, MEEUSSEN J C L. Modelling of chromium behavior and transport at sites contaminated with chromite ore processing residue: Implications for remediation methods[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2001, 23: 261-265.
- [52] HIGGINS T E. In situ reduction of hexavalent chromium in alkaline soils enriched with chromite ore processing residue[J]. J Air & Waste Management Association, 1998, 48: 1100-1106.

(上接第 6206 页)

3 结论

根据初步试验, 在大别山低海拔地区进行乌红天麻杂交是可行的。育成的乌红天麻杂交种经过栽培试验单产超过本地红天麻, 与“鄂天麻 1 号”和“鄂天麻 2 号”单产相近, 但

单产的稳定性有待进一步试验。天麻素含量测定有待分析。

参考文献

- [1] 徐锦堂. 中国天麻栽培学[M]. 北京: 北京医科大学, 中国协和医科大学联合出版社, 1993: 31-32.
- [2] 王绍柏, 余昌俊, 周富君. 天麻规范化栽培新技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.