

综述与专论

重金属污染土壤修复技术研究进展

王 确¹, 张今大¹, 陈哲晗¹, 代永来^{1,2}

(1. 中国矿业大学 环境与测绘学院 江苏 徐州 221666;

2. 江苏地质矿产设计研究院 江苏 徐州 221000)

摘要:介绍了土壤重金属污染的特点和危害,结合相关案例从物理修复、化学修复、生物修复三个方面总结了重金属污染修复技术的现状和关键问题,分析了联合修复、水泥炉窑协同处置、农业生态修复等技术的优势与应用价值。指出了单一修复技术的适应条件和限制范围,认为联合修复技术、生态修复技术和高效设备的研发是今后我国重金属污染修复技术的研究重点。

关键词:重金属;土壤;修复技术

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2019)03-0005-05

Advances in remediation technology of heavy metal contaminated soil

WANG Que¹, ZHANG Jin-da¹, CHEN Zhe-han¹, DAI Yong-lai^{1,2}

(1. School of Environment Science and Spatial informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221666, China; 2. Jiangsu Design & Research Institute of Geology and Mineral Resources, Xuzhou 221000, China)

Abstract: By introducing the characteristics and harm of heavy metal pollution in soil, the recent situation and key problems of heavy metal contaminated soil remediation were summarized based on specific cases from physical, chemical and biological remediation methods. The advantage and application of processes such as combination remediation, cooperative disposal of cement kiln, and agroecological remediation were analyzed. The applicable conditions and limitations of single remediation technology were pointed out and it was considered that the future research would focused on combination remediation, cooperative disposal of cement kiln, and agroecological remediation.

Key words: Heavy metals; Soil; Remediation technology

0 引言

随着城市化、工业化进程的加速,我国的重金属污染土壤问题已经成为不容忽视的焦点环境问题。据2014年4月17日环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国约有16.1%的土壤受到了各种污染,其中重金属污染的点位在所有类型的污染物中占80%以上,如镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌和镍8种无机重金

属污染物点位超标率分别为7.0%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9%和4.8%^[1]。我国约有2000万hm²的耕地受到镉、铅等重金属的污染,全国因重金属污染而造成的粮食减产达到10亿t/年,造成的经济损失超过200亿元^[2],严重威胁人们的健康。

重金属在土壤中移动性差,且不可被微生物降解,具有隐蔽性、长期性等特点。重金属污染土壤修复技术上可分为:物理修复技术、化学修复技

收稿日期:2019-01-21

基金项目:徐州市推动科技创新项目(项目编号:KC17134)、中国矿业大学省级大学生创新训练指导项目(项目编号201810290093)

第一作者简介:王确(1996-),女,四川绵阳人,本科在读。E-mail:wque722@163.com

引用格式:王确,张今大,陈哲晗,等.重金属污染土壤修复技术研究进展[J].能源环境保护,2019,33(3):5-9.

术、物理化学修复技术和生物修复技术。本文从重金属污染土壤修复技术进展进行分析,希望为我国重金属污染土壤修复工作提供帮助。

1 物理修复技术

1.1 换土法、客土法、翻土法、去表层土法

换土法是将受污染土壤运走,然后运入无污染的干净土壤。客土法是通过运来干净土壤覆盖住原来受污染的土壤或者是将两者混合。深耕翻土法是翻动上下层土壤,将干净土壤和受污染土壤进行置换。去表层土法是将表层受污染土壤,从而达到土壤修复的目的。该类方法治理污染土壤周期短、见效快、土壤能很快地再次被使用,但其工程量大、投资费用高、且存在污染土壤的二次处理问题,一般适用于小面积且污染较为严重的土壤的治理。

1.2 热脱附法

热脱附法^[9]是指通过微波、蒸汽、红外辐射等方式对污染土壤进行加热升温,使土壤中的污染物(如 Hg、As、Se 等)挥发并进行收集处理,从而减少土壤中易挥发的重金属,达到土壤修复效果的技术。该技术工艺简单、技术成熟,且对土壤中易挥发重金属去除效果好,可以对重金属再利用。Kunkel 等^[10]研究表明,在低于土壤沸点的温度下,用原位热脱附技术可以去除污染土壤中 99.8% 的 Hg,但该技术能耗过高,在加热过程中对土壤营养成分及生产性能也会产生影响。Navarro 等^[11]利用太阳能代替高能耗不可再生能源,将低温(28℃~280℃)和中温(20℃~502℃)太阳能炉组成热脱附系统,研究发现,低中温对汞的去除率分别为 4.5%~76%和 41.3%~87%。

1.3 玻璃化法

玻璃化技术^[6]是将受重金属污染的土壤置于高温高压环境下,待其熔化冷却后形成坚硬的玻璃体物质将重金属包裹固定住,从而达到阻抗重金属迁移的技术。该技术快速有效,几乎不会产生二次污染,但由于土壤难以统一熔化、工程量大、成本高等方面的问题,该技术适用于重污染小面积区域土壤的抢救性修复,难以广泛使用。

1.4 电动修复技术

电动修复技术^[7]是指向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进行集中处理或分离的技术。该技术操作简单,作用效果好、二次污染少,主要适合小范围

修复渗透性差、传导性好的粘性土壤。为提高处理效率,Cai Z P 等^[8]在污染土壤中插入多个阳极,采用逼近阳极的方法,在相同处理时间内可以大大提高尾矿中 Cu 的去除率。Ammami 等^[9]利用柠檬酸作电解液,并使用 4.94 g/L TW20 淋洗提高修复效率,22 d 后 PAHs、Cd、Pb 和 Zn 的去除率分别为 54.4%、38.6%、33.4%和 51.6%。

2 化学修复技术

2.1 土壤淋洗法

土壤淋洗法^[10]是利用装置向重金属污染的土壤中注入淋洗剂,其与重金属发生一系列的离子交换、沉淀、螯合、吸附等反应,最后把重金属从固相转移到液相中去除,再用清水清除残余淋洗剂的技术。土壤淋洗法设备简单,操作周期短,修复效果好,但其对土壤的渗透系数有一定要求,且存在淋洗剂的再处理问题,适用于大面积、重度污染土壤的治理,在轻质土和砂质土中应用效果较好。目前常用的淋洗剂有无机酸、螯合剂和天然有机酸。无机酸易改变土壤 pH,破坏土壤结构;螯合剂难降解,使用过量易造成二次污染;天然有机酸去除重金属的效果较好且易降解,无残留。找到合适的淋洗剂是土壤淋洗法的关键。有研究者发现^[11-13]用柠檬酸淋洗砷污染的土壤,砷的去除率超过 70%;鼠李糖脂和柠檬酸联用对土壤中 Cd 的淋洗率可以达到 60%;NaOH 和乙二胺四乙酸二钠(EDTA)联合淋洗 As 污染土壤,As 去除率可达 91.83%。

2.2 固化/稳定法

固化/稳定法^[14]是土壤稳定化修复,是向污染的土壤中加入特定的稳定剂来改变土壤的理化性质,或者直接通过稳定剂与重金属的作用,如沉淀、吸附、配位、有机络合和氧化还原作用等来改变重金属的赋存形态,从而降低重金属的浓度、迁移性及生物有效性,达到土壤修复目的的技术。该技术操作简单,治理费用、难度相对较低,且药剂较为常见,成本投入低,适用于大面积中、低浓度重金属污染土壤的修复,有着广阔的应用前景。常用的固定剂有:石灰、磷酸盐类物质、黏土矿物质类材料、金属氧化物类材料、有机类材料以及复合类固定剂等^[15],生物炭是当前土壤修复技术的研究热点,复合型固定剂的开发与应用及其修复机理等也是当前土壤重金属污染修复技术的重要研究方向之一。研究发现,酵素渣和秸秆生物炭均对 Pb、Cd、Zn 复合污染土壤有一定修复改良作用^[16];

纳米级材料 Ca/CaO 可以显著降低了土壤表面 As、Cd、Cr 和 Pb 的浓度^[17];绿色垃圾和鸡粪制取的活性炭能有效地固定土壤中 Cd、Cu、Pb 以及降低其生物有效性^[17]。

3 生物修复技术

3.1 植物修复技术

植物修复技术^[18]是指利用某些自然生长或者特地培育的植物对受污染土壤中的重金属进行吸附、吸收、挥发、稳定和降解等作用,从而降低土壤重金属浓度,达到污染治理和生态修复目的的一种治理技术。近年来,植物修复技术是研究的主流技术,其不仅成本低、绿色环保,而且能够实现生态效益与经济效益的统一。植物修复技术又分为植物提取、植物挥发和植物固定技术。

3.1.1 植物提取

植物提取^[19]是利用植物对土壤重金属进行吸收来降低土壤中重金属的含量。此外,植物体的生长代谢可以改变具有多价重金属的价态,植物体内的某些蛋白质也可以与重金属进行结合,进而改变重金属的生物毒性。该方法操作简单且对环境友好,如菊科串叶草可修复 Sr 污染场地^[20],但修复植物一般生长缓慢、生物量小,所以修复周期较长,一般适用于浅层土壤的修复。

3.1.2 植物挥发

植物挥发^[21]是利用植物根系分泌某些特殊物质,将土壤环境中的某些重金属(如 Hg、As、Se)转化成挥发态或是在体内将已吸收的重金属转化为挥发态释放到大气中,从而减少土壤中重金属含量达到修复污染土壤的目的。Meagher R B^[22]发现烟草能将二价汞转化为气态汞,印度芥菜种植 1 年可去除土壤中 48 % 的 Se。Chen Y A^[23]利用基因工程技术将谷胱甘肽巯基转移酶(glutathione-S-transferase) 基因植入植物体内可调节其氧化应激效应,从而提高植物对汞的富集能力。

3.1.3 植物固定技术

植物固定技术^[24]是利用特定植物的根或分泌物,改变土壤根际环境,通过累积、沉淀、转化重金属的价态和形态,降低土壤中有毒重金属的流动性和毒性,从而降低重金属渗漏污染地下水和周围环境的风险,达到土壤修复的技术。由于很多植物有能将重金属固定住的性质,所以该技术十分有效,在未来也很有发展前景。但由于植物固定没有减少土壤中重金属的含量,一旦土壤环境发生变化,可能会重新造成污染。

3.2 微生物修复技术

微生物修复技术^[25-29]是利用活性微生物对土壤重金属吸收、沉淀、氧化和还原等作用来降低土壤中重金属的浓度和毒性的技术。微生物对土壤中重金属的吸附和累积作用主要有胞内积累、胞外络合和沉淀三种形式,其作用方式有金属硫化物、金属磷酸盐沉淀、细菌胞外多聚体以及真菌分泌物对重金属的去除等^[27]。近年来,微生物修复技术在还原及挥发无机和有机汞化合物、还原铬酸盐、氧化和沉淀亚砷酸盐等研究方面取得了一些进展,相比化学淋洗成本降低约 80 % 的微生物淋滤也备受关注^[28]。PATHAK 等^[29]使用铁氧化菌淋滤重金属污泥,52 % (质量分数,下同) 的 Cr 和 58 % 的 Ni 被成功淋滤出来;GUVEN^[30]利用化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌的混合菌对铅、铬污染土壤进行修复,68 % 的铬和 72 % 的铅被去除。

3.3 动物修复

动物修复技术^[31-32]是指利用土壤中的某些低等动物(蚯蚓、线虫、甲螨等)的直接作用(吸收、转化和分解)或间接作用(改善土壤理化性质、提高土壤肥力、促进植物和微生物的生长)修复污染土壤的技术。此技术在农牧业造成的污染修复工作中高效可行且对环境影响小,但同时也存在局限性,如处理的污染类型、处理能力、外来物种对土壤环境的影响等。蚯蚓占据了土壤生物量的 60 %^[33],近年来受到了众多研究者的关注。用蚯蚓及其代谢物修复重金属污染土壤成为热点话题。有研究^[34,35]表明,蚯蚓可通过自身的作用富集铜,富集系数高达 2.55~11.93,蚯蚓粪还能促进铜向地上部分迁移,促进植物形成更好的富集效果。

4 其他修复技术

4.1 联合修复技术

在实际的污染修复工程中,往往多种污染物并存、污染程度与范围差异大,即使单一污染场地也会存在场地各区域规划要求不同的情况,故单一修复技术往往很难达到修复目标。所以,将多种修复技术融合起来,取长补短,形成适用于复杂污染土壤修复的联合修复技术,是众多学者关注的焦点。Oh 等^[36]200 kHz 超声联合电动修复 30 min,As、Cd、Pb 的去除率分别为 25.55 %、80.1 %、34.90 %,Lim 等^[37]研究发现 EDTA、电场和印度芥菜三者联用对 Pb 的富集效果比 EDTA 和印度芥菜联用提高 2~4 倍。杨雪艳等^[38]通过构建“双耐”菌株与重金属超富集植物——香根草联合修复体系

修复铅、镉复合污染土壤,“双耐”菌株不仅可以促进香草根的生长和提高生物量,还通过改变土壤pH值,提高铅、镉的有效态含量,强化铅、镉污染土壤的修复效果。

4.2 水泥炉窑协同处置

水泥窑协同处置^[39]是将满足或经过预处理后满足入窑要求的固体废物投入水泥窑,在进行水泥熟料生产的同时实现对废物的无害化处置的过程。其具有焚烧温度高、物料停留时间长、固化重金属离子、处理效果好以及建设运行成本低等多项优势^[40]。由于污染土壤的主要成分与水泥原料相似,可替代部分水泥原料来烧制水泥,在水泥窑中实现资源化利用^[41]。李春萍等^[42]利用重金属污染土壤成功烧制了质量合格的硅酸盐水泥,同时发现添加该污染土壤能够改善水泥生料的易烧性。

4.3 农业生态修复技术

农业生态修复技术^[43]是因地制宜地调整农作物耕作管理,以及在受重金属污染的土壤中种植不进入食物链的植物等,能够改变土壤中重金属活性,从而降低重金属含量或减少重金属迁移等,达到去除土壤重金属污染效果。目前,该技术主要有科学实施秸秆还田、合理调整种植制度、控制土壤水分、合理使用农肥等措施^[44]。

5 总结及展望

生活水平的进步和时代的发展带给人类舒适和享受的同时也带来了健康风险和各种环境问题,而土壤与人类生活息息相关,一旦出现大面积难以挽回的污染,其导致的后果和损失都难以估量。同时由于污染土壤中的重金属来源广泛,形态各异,每种修复技术又有其适应条件和限制范围,所以根据不同情况发展相关修复技术和研发经济高效的设备将是今后重金属污染土壤修复研究工作的重点。

参考文献

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[J].国土资源通讯,2014,(8):26-29.
- [2] 陶美霞,陈明,杨泉,等.GIS在土壤重金属污染评价和安全预警的应用[J].有色金属科学与工程,2017,8(6):92-97.
- [3] 王斌,康娜英,张明.重金属污染土壤修复技术综述[J].广东化工,2018,45(7):211-212.
- [4] Kunkel A M, Seibert J J, Elliott L J, et al. Remediation of elemental mercury using in situ thermal desorption (ISTD)[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(7): 2384-2389.
- [5] Navarro A, Canadas I, Martinez D, et al. Application of solar thermal desorption to remediation of mercury-contaminated soils[J]. Solar Energy, 2009; 83(8): 1405-1414.
- [6] 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.
- [7] 陆伟,管志云,李平.重金属污染土壤修复技术的发展现状和趋势[J].环境工程学报,2018,36: 808-811.
- [8] Cai Z P, Chen D R, Fang Z Q, et al. Enhanced electrokinetic remediation of mopper-montaminated moils near a mine tailing using the approaching-anode technique[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 142(2): 1-6.
- [9] Ammani M T, Portet-Koltalo F, Benamar A, et al. Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine Sediments [J]. Chemosphere, 2015, 125: 1-8.
- [10] 董家麟.土壤重金属污染及修复技术综述[J].节能与环保,2018(10):48-51.
- [11] 唐敏,张焕祯,李亮.砷污染土壤柠檬酸萃取修复技术研究[J].环境污染与防治,2010,32(12):31-34+58.
- [12] 孟蝶,鼠李糖脂-柠檬酸对有机-无机复合污染土壤的同步洗脱研究[D].南京农业大学,2014.
- [13] 陈寻峰,李小明,陈灿,等.砷污染土壤复合淋洗修复技术研究[J].环境科学,2016,37(3):1147-1155.
- [14] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments in Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals [M]. New York: Springer-Verlag, 2001.
- [15] 陶雪,杨琥,季荣,等.固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J].土壤,2016,48(1):1-11.
- [16] 牛晓丛,何益,金晓丹,等.酵素渣和秸秆生物炭钝化修复重金属污染土壤[J].环境工程,2018,36(10):118-123.
- [17] 师艳丽,陈明,李凤果,等.土壤重金属污染修复技术研究进展[J].有色金属科学与工程,2018,09(5):66-71.
- [18] 王琪,王佳旭.植物修复技术在土壤重金属污染中的研究进展与应用[J].环境与发展,2017,29(7):87.
- [19] 张贵龙,任天志,郝桂娟,等.生物修复重金属污染土壤的研究进展[J].化工环保,2007,27(4),328-333.
- [20] 赖捷,邱孟琦,成建峰,等.一种新的超积累植物-串叶草[J].安徽农业科学,2017,45(24):4-8.
- [21] 王斌,康娜英,张明.重金属污染土壤修复技术综述[J].广东化工,2018,45(7):211-212.
- [22] G. S. Banuelos, 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(4):786-792.
- [23] Chen Y A, Chi W C, Trinh N N, et al. Transcriptome profiling and physiological studies reveal a major role for aromatic amino acids in mercury stress tolerance in rice seedlings [J]. Plos One, 2014, 9(5): e95163.
- [24] Ruchita Dixit, Wasiullah, Deepti Malaviya, et al. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: An overview of principles and criteria of fundamental processes [J]. Sustainability, 2015, 7(2): 2189-2212.
- [25] Hryniewicz K, Baum C. Application of microorganisms in bioremediation of environment from heavy metals [M]. Springer Netherlands, 2014.
- [26] 樊霆,叶文玲,陈海燕,等.农田土壤重金属污染状况及修复技

- 术研究[J].生态环境学报,2013(10):1727-1736.
- [27] 滕应,骆永明,李振高,等.污染土壤的微生物修复原理与技术进展[J].土壤,2007,39(4):497-502.
- [28] 彭昌盛,孟柯,臧小龙,等.微生物淋滤在重金属污染土壤修复中的研究进展[J].环境污染与防治,2016,38(3):77-81.
- [29] Pathak A, Dastidar M G, Sreekrishnan T R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing microorganisms using ammonium ferrous sulfate and ferrous sulfate as energy sources: A comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1-3): 273-278.
- [30] Guven D E, Akinci G. Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(9):1784-1794.
- [31] 周际海,袁颖红,朱志保,等.土壤有机污染物生物修复技术研究进展[J].生态环境学报,2015(2):343-351.
- [32] 石扬,陈沅江.我国污染土壤生物修复技术研究现状及发展展望[J].世界科技研究与发展,2017(1):24-32.
- [33] 朱先云.国外表土剥离实践及其特征[J].中国国土资源经济, 2009,22(9):24-26.
- [34] 赵丽,邱江平,沈嘉林,等.重金属镉、铜对蚯蚓的急性毒性试验[J].上海交通大学学报(农业科学版),2005,23(4):366-370.
- [35] 林淑芬,李辉信,胡锋.蚓粪对黑麦草吸收污染土壤重金属铜的影响[J].土壤学报,2006,43(6):911-918.
- [36] Oh Seung Jin, Oh Minah, Lee Jai-Young. Removal of As, cadmium and lead in sandy soil with sonification-electrokinetic remediation[J]. Journal of Soil and Groundwater Environment, 2013,18(7):1-11.
- [37] Lim J M, Salido A L, Butcher D J. Phytoremediation of lead using Indian mustard (Brassica juncea) with EDTA and electrokinetics[J]. Microchemical Journal, 2004, 76(1-2):3-9.
- [38] 田伟莉,柳丹,吴家森,等.动植物联合修复技术在重金属复合污染土壤修复中的应用[J].水土保持学报,2013,27(5):188-192.
- [39] 刘志阳.水泥窑协同处置污染土壤的应用和前景[J].污染与防治,2015,28(2):35-36.
- [40] 方斌斌,黄文平,李兴福,等.水泥窑协同处置危险废物中典型污染物迁移转化规律研究[J].四川环境,2018,37(1):1-6.
- [41] 何允玉.谈污染土壤的水泥窑共处置技术[J].北方环境,2011(11):47.
- [42] 李春萍,杨飞华,叶勇,等.重金属污染土烧制水泥的模拟实验[J].环境工程,2014,32(12):91-94.
- [43] 钟茜,楼春,高伟亮.土壤重金属污染修复技术及应用研究[J].环境与发展,2018,30(8):60+62.
- [44] 张燕. 试论农业生态修复技术在农田土壤重金属污染中的应用[J].环境与可持续发展,2015(5):136-137.

（上接第 26 页）

- [9] 翟明,董芑,王希影,等.圆管湍流脉动流动与换热的数值模拟[J].中国电机工程学报,2009(20):85-91.
- [10] 冉景煜,张志荣.不同物性液滴在低温烟气中的蒸发特性数值研究[J].中国电机工程学报,2010,30(26):62-68.
- [11] 鲍静静,杨林军,颜金培,等.应用蒸汽相变协同脱除细颗粒和湿法脱硫的实验研究[J].中国电机工程学报,2009(2):13-19.
- [12] 闫云飞,张力,高振宇.低压旋流雾化喷嘴内液固两相流动的数值研究[J].中国电机工程学报,2009,29(26):63-67.
- [13] 李云清,王宏楠,陈威.亚临界和超临界压力下燃料液滴的蒸发特性[J].燃烧科学与技术,2010,16(4):287-294.
- [14] 胡迎明,李彦军,杨龙滨,等.VOF 方法数值计算双液滴蒸发与燃烧[J].工程热物理学报,2014,35(10):2073-2077.
- [15] 张志荣.火电厂湿法烟气脱硫废水喷雾蒸发处理方法关键问题研究[D].重庆大学,2011.