

Principle and application
on remediation technology of
heavy metals cadmium-pollution in soil

土壤重金属镉污染 修复技术 原理与应用

杜立宇 兰希平 林大松 著



参加编写人员：

杜立宇 兰希平 林大松 杨玉红 吴 岩 王艺陶
栾 建 华爱军 王虹玲 于方园 汪 琢

图书在版编目 (CIP) 数据

土壤重金属镉污染修复技术原理与应用 / 杜立宇, 兰希平, 林大松著. —沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2020.9

ISBN 978-7-5591-1678-9

I. ①土… II. ①杜… ②兰… ③林… III. ①土壤-镉-重金属污染-污染土壤-修复-研究 IV. ①X53

中国版本图书馆CIP数据核字 (2020) 第133773号

出版发行：辽宁科学技术出版社

(地址：沈阳市和平区十一纬路25号 邮编：110003)

印刷者：新华鼎籍数码科技有限公司

经销者：各地新华书店

幅面尺寸：184 mm × 260 mm

印 张：13

字 数：440 千字

出版时间：2020年9月第1版

印刷时间：2020年9月第1次印刷

责任编辑：闻 通

封面设计：李 彤

版式设计：义 航

责任校对：闻 洋 王春茹

书 号：ISBN 978-7-5591-1678-9

定 价：58.00元

联系编辑：024-23284740

邮购热线：024-23284502

邮 箱：605807453@qq.com

目 录

| | |
|------------------------------------------|------------|
| 第一篇 土壤重金属镉 (Cd) 污染修复技术原理 | 001 |
| 第一章 研究进展 | 002 |
| 1.1 我国 Cd 污染现状 | 002 |
| 1.2 土壤污染治理方法 | 005 |
| 1.3 影响土壤 Cd 化学形态及其有效性的因素 | 006 |
| 1.4 石灰在污染土壤修复中的应用 | 007 |
| 1.5 生物炭在污染土壤修复中的应用 | 009 |
| 1.6 贝壳在污染土壤修复中的应用 | 010 |
| 1.7 含 P 物质在污染土壤修复中的应用 | 012 |
| 1.8 微生物在污染土壤修复中的应用 | 014 |
| 第二章 生物炭和石灰对土壤重金属 Cd 污染的修复作用 | 016 |
| 2.1 生物炭对两种污染程度土壤中 Cd 的影响 | 016 |
| 2.1.1 添加生物炭对土壤 pH 的影响 | 016 |
| 2.1.2 添加生物炭对土壤 Cd 生物有效性的影响 | 017 |
| 2.1.3 添加生物炭对土壤 Cd 形态转化的影响 | 018 |
| 2.1.4 小结 | 020 |
| 2.2 石灰对两种污染程度土壤 Cd 的影响 | 021 |
| 2.2.1 添加石灰对土壤 pH 的影响 | 021 |
| 2.2.2 添加石灰对土壤 Cd 生物有效性的影响 | 022 |
| 2.2.3 添加石灰对土壤 Cd 形态转化的影响 | 023 |
| 2.2.4 结论 | 024 |
| 2.3 生物炭与石灰配施对两种污染程度土壤 Cd 的影响 | 024 |
| 2.3.1 配施处理对土壤 pH 的影响 | 024 |
| 2.3.2 配施处理对土壤 Cd 生物有效性的影响 | 026 |
| 2.3.3 配施处理对土壤 Cd 形态转化的影响 | 027 |
| 2.3.4 结论 | 028 |
| 第三章 蛇纹石对土壤重金属 Cd 污染的修复作用 | 029 |
| 3.1 添加不同蛇纹石对 Cd 污染土壤 pH 的影响 | 029 |
| 3.2 添加不同蛇纹石对土壤中 TCLP 提取态 Cd 含量的影响 | 030 |
| 3.3 添加不同蛇纹石对土壤 Cd 赋存形态的影响 | 033 |
| 3.4 结论 | 042 |

| | |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| 第四章 天然沸石和石灰对土壤重金属 Cd 污染的修复作用 | 043 |
| 4.1 天然沸石、石灰及两者配施对污染土壤 pH 的影响 | 043 |
| 4.2 天然沸石、石灰及两者配施对土壤中可交换态 Cd 含量的影响 | 044 |
| 4.3 土壤 pH 与土壤中可交换态 Cd 含量的相关关系 | 046 |
| 4.4 天然沸石、石灰和两者配施对污染土壤中 Cd 形态变化的影响 | 048 |
| 4.4.1 天然沸石在不同培养时期对 Cd 形态的影响 | 048 |
| 4.4.2 石灰在不同培养时期对 Cd 形态的影响 | 052 |
| 4.4.3 天然沸石和石灰配施在不同培养时间对 Cd 形态的影响 | 056 |
| 4.5 结论 | 059 |
| 第五章 生物质固体废弃物对土壤重金属 Cd 污染的修复作用 | 061 |
| 5.1 贝壳粉对水体中 Cd ²⁺ 吸附特性的影响 | 061 |
| 5.1.1 贝壳粉用量对贝壳粉吸附 Cd ²⁺ 的影响 | 061 |
| 5.1.2 初始 pH 对贝壳粉吸附 Cd ²⁺ 的影响 | 062 |
| 5.1.3 溶液浓度对贝壳粉吸附 Cd ²⁺ 的影响 | 063 |
| 5.1.4 吸附时间对贝壳粉吸附 Cd ²⁺ 的影响 | 064 |
| 5.1.5 贝壳粉对 Cd ²⁺ 的吸附等温线研究 | 066 |
| 5.1.6 贝壳粉对 Cd ²⁺ 的吸附动力学研究 | 069 |
| 5.1.7 小结 | 073 |
| 5.2 天然蛭子壳粉和热活化蛭子壳粉对污染土壤中 Cd 赋存形态的影响 | 073 |
| 5.2.1 蛭子壳粉表征结果与分析 | 073 |
| 5.2.1.1 XRD 表征结果 | 073 |
| 5.2.1.2 XRF 表征结果 | 074 |
| 5.2.2 改性后蛭子壳粉对不同污染程度土壤 pH 的影响 | 075 |
| 5.2.2.1 改性后不同添加剂量蛭子壳粉对 Cd _{0.45} 污染土壤 pH 的影响 | 075 |
| 5.2.2.2 改性后蛭子壳粉对 Cd ₃ 污染土壤 pH 的影响 | 076 |
| 5.2.2.3 改性后蛭子壳粉对 Cd ₅ 污染土壤 pH 的影响 | 077 |
| 5.2.3 改性后蛭子壳粉对不同污染程度土壤有效态 Cd 含量的影响 | 078 |
| 5.2.3.1 改性后蛭子壳粉对 Cd _{0.45} 污染土壤有效态 Cd 含量的影响 | 078 |
| 5.2.3.2 改性后蛭子壳粉对 Cd ₃ 污染土壤有效态 Cd 含量的影响 | 078 |
| 5.2.3.3 改性蛭子壳粉对 Cd ₅ 污染土壤有效态 Cd 含量的影响 | 079 |
| 5.2.4 改性后蛭子壳粉对不同污染程度土壤 Cd 形态转化的影响 | 081 |
| 5.2.4.1 添加蛭子壳粉对 Cd ₃ 污染土壤可交换态 Cd 含量的影响 | 081 |
| 5.2.4.2 土壤 pH 与 Cd ₃ 污染土壤中可交换态 Cd 相关性分析 | 082 |
| 5.2.4.3 添加蛭子壳粉对 Cd ₅ 污染土壤中可交换态 Cd 含量的影响 | 082 |
| 5.2.4.4 土壤 pH 与 Cd ₅ 污染土壤中可交换态 Cd 相关性分析 | 083 |
| 5.2.5 改性后蛭子壳粉对不同污染程度土壤 Cd 各形态转化的影响 | 084 |
| 5.2.5.1 改性后蛭子壳粉对 Cd ₃ 污染土壤中 Cd 各形态转化的影响 | 085 |
| 5.2.5.2 改性后蛭子壳粉对 Cd ₅ 污染土壤中 Cd 各形态转化的影响 | 086 |
| 5.3 结论 | 088 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 第六章 磷肥对污染土壤 Cd 形态影响研究 | 090 |
| 6.1 添加不同磷肥对土壤 pH 的影响 | 090 |
| 6.1.1 不同用量的 DAP 对土壤 pH 的影响 | 090 |
| 6.1.2 不同用量的 MPP 对土壤 pH 的影响 | 091 |
| 6.1.3 不同用量的 SSP 对土壤 pH 的影响 | 092 |
| 6.1.4 不同用量的 TCP 对土壤 pH 的影响 | 093 |
| 6.2 添加不同磷肥对土壤速效 P 含量的影响 | 094 |
| 6.2.1 不同用量的 DAP 对土壤速效 P 含量的影响 | 094 |
| 6.2.2 不同用量的 MPP 对土壤速效 P 含量的影响 | 095 |
| 6.2.3 不同用量的 SSP 对土壤速效 P 含量的影响 | 095 |
| 6.2.4 不同用量的 TCP 对土壤速效 P 含量的影响 | 096 |
| 6.3 添加不同磷肥对土壤 TCLP 提取态 Cd 的影响 | 097 |
| 6.3.1 不同用量的 DAP 对土壤 TCLP 提取态 Cd 的影响 | 097 |
| 6.3.2 不同用量的 MPP 对土壤 TCLP 提取态 Cd 的影响 | 097 |
| 6.3.3 不同用量的 SSP 对土壤 TCLP 提取态 Cd 的影响 | 098 |
| 6.3.4 不同用量的 TCP 对土壤 TCLP 提取态 Cd 的影响 | 099 |
| 6.4 土壤 TCLP 提取态 Cd 含量与 pH 和速效 P 含量的关系 | 100 |
| 6.5 添加不同磷肥及不同用量对土壤重金属形态的影响 | 101 |
| 6.5.1 DAP 在不同培养时期对 Cd 形态的影响 | 101 |
| 6.5.2 MPP 在不同培养时期对 Cd 形态的影响 | 105 |
| 6.5.3 SSP 在不同培养时期对 Cd 形态的影响 | 108 |
| 6.5.4 TCP 在不同培养时期对 Cd 形态的影响 | 112 |
| 6.6 结论 | 116 |
| 第七章 微生物对土壤重金属 Cd 污染的修复作用 | 117 |
| 7.1 微生物对重金属的抗性和解毒作用 | 117 |
| 7.2 微生物对重金属的生物吸附 | 118 |
| 7.3 微生物对重金属的溶解 | 118 |
| 7.4 微生物对重金属的生物转化 | 118 |
| 7.5 微生物促进植物生长 | 119 |
| 7.6 微生物合成植物激素 | 119 |
| 7.7 微生物增强植物抗性 | 119 |
| 7.8 微生物影响重金属的生物有效性 | 120 |
| 7.9 微生物对重金属离子的氧化还原作用 | 121 |
| 7.10 提高微生物修复技术效率的方法 | 121 |
| 7.11 微生物修复土壤 Cd 污染 | 121 |
| 7.12 重金属 Cd 抗性菌株的分离筛选 | 122 |
| 7.13 羊肚菌菌丝体对 Cd 的生物富集结果 | 123 |

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 第二篇 旱田重金属污染的化学修复与安全利用实例 | 125 |
| 第八章 概述 | 126 |
| 8.1 修复区域基本概况 | 126 |
| 8.2 土壤及农业生产情况 | 126 |
| 第九章 修复技术实施 | 127 |
| 9.1 修复区域调查 | 127 |
| 9.2 污染特征分析 | 128 |
| 9.3 修复技术方案制订 | 128 |
| 9.3.1 修复目标确定 | 128 |
| 9.3.2 修复技术选择 | 128 |
| 9.3.2.1 改性天然矿物对土壤重金属 Cd 的钝化效果 | 129 |
| 9.3.2.2 添加改性矿物对污染土壤 Cd 钝化效果的影响 | 135 |
| 9.3.2.3 不同剂量碱性材料钝化剂对污染土壤 Cd 形态转化的影响 | 146 |
| 9.3.2.4 不同改性的生物质材料对污染土壤 Cd 的钝化效果 | 151 |
| 9.3.2.5 玉米品种筛选 | 162 |
| 9.4 核心区建设情况 | 166 |
| 9.5 推广区实施情况 | 170 |
| 9.6 跟踪监测 | 171 |
| 9.7 样品检测与结果分析 | 171 |
| 9.7.1 核心区 | 172 |
| 9.7.2 推广区 | 176 |
| 第十章 修复效果评估 | 179 |
| 10.1 土壤重金属污染修复效果评估 | 179 |
| 10.2 保障农产品质量和产品安全 | 181 |
| 10.3 修复技术实施潜在风险分析 | 182 |
| 第十一章 技术经济成本分析 | 183 |
| 11.1 修复剂配施有机肥深翻技术经济成本分析 | 183 |
| 11.2 修复剂添加配合低吸收品种种植技术经济成本分析 | 183 |
| 第十二章 修复技术模式 | 184 |
| 12.1 修复技术一 | 184 |
| 12.2 修复技术二 | 185 |
| 参考文献 | 187 |

第一篇

土壤重金属镉（Cd）污染修复技术原理

第一章 研究进展

1.1 我国 Cd 污染现状

Cd 生物毒性极强,具有高移动性和较强的化学活性,在环境中易积累且积累时间长,极易聚集在农作物中,并通过生物链途径进入人体,进而对人体健康造成威胁。Cd 是一种银白色稀有金属,位于元素周期第 IIB 族,原子量为 112.41,密度为 8.642g/cm^3 ,质地柔软,延展性好,抗腐蚀、耐磨损,具有较强的挥发性(梅丽娜,2010)。Cd 于 1817 年由德国科学家 F.Stromeyer 首次在低纯度的氧化锌 (ZnO) 样品中发现(崔力拓等,2006)。Cd 广泛分布于地壳中(丰度在地壳中排第 64 位,在海洋中排第 22 位),在自然状态下含量很低,多以化合态存在。Cd 的背景值很大程度上是由成土母质决定的,其在地壳中各类岩石的平均含量为 $0.1 \sim 0.2\text{mg/kg}$ 。据中国环境监测总站 1990 年报告,全国 41 个土类中 Cd 的背景值差异显著,含量变化范围在 $0.017 \sim 0.332\text{mg/kg}$ 之间(咸翼松,2008)。因成土母质的差异性、风化力度的强弱不同,石灰土 Cd 的背景值最高,为 0.332mg/kg ;绿洲土、水稻土和高山漠土次之,主要与人类长期在该类土壤上从事农业活动,进而对 Cd 的背景值产生影响有关;而砖红壤、赤红壤及红壤中 Cd 的背景值最低,一是因为其成土母质主要为花岗岩,二是由于酸性淋溶作用,使 Cd 与其他成分一起被淋失(顾继光等,2002)。土壤 Cd 的背景值也存在区域性差异。一定区域范围内的土壤,因成土影响因素中气候条件不同,导致成土过程中存在差异性的水热条件,从而导致不同区域内的土壤中 Cd 的背景值也表现出区域性差异的规律。具体表现为:西部地区 > 中部地区 > 东部地区 > 北方地区 > 南方地区(韩凤祥,1990)。

自 20 世纪初发现 Cd 以来,Cd 的污染量逐年增加,排入环境中的 Cd 绝大部分 ($82\% \sim 94\%$) 进入土壤中(王凯荣,1997),可见 Cd 元素对土壤的危害已不容小觑。目前,我国土壤中 Cd 的来源主要为自然原因和人类社会活动,其中以人类社会活动为主要来源。

近年来,我国大气污染愈发严重,其中也包括大气 Cd 污染。因重金属 Cd 广泛应用于能源业、建材业、运输业和冶金业等生产过程中,因而产生了大量的气体和粉尘,Cd 元素便以气溶胶形态进入大气(崔德杰等,2004),与粉尘混合,通过风传播扩散,经过降水和自然沉降进入土壤。当土壤中的 Cd 含量不断积累并达到临界值时,土壤污染便形成了(张兴梅等,2010)。在偏远地区,大气中 Cd 含量一般低于 1.0pg/ml (易建春等,2006)。与之不同的是,城郊区的大气中 Cd 含量明显高于相同区域内其他地区,这主要是由于化石燃料及金属冶炼、燃烧、锻造等过程产生大量 Cd 元素,对大气 Cd 污染的“贡

献率”较高,极易在工业区周围积聚。据统计,世界上每年由 Cd 处理厂和冶炼厂释放的 Cd 约 1000 t,接近整个大气 Cd 污染总量的 45% (陈涛,1981;易建春,2006)。可见,城市间距离、城市人口密度、工业发展水平等因素直接关系到大气中 Cd 含量,其中城市间距离与大气 Cd 污染程度成反比,污染强弱表现为:城市>郊区>农村。

随着电镀业、镍镉电池业、电视显像管制造业等工业的快速发展,Cd 在工业中应用愈发广泛,随之而来的是产生了大量含 Cd 废水。大多含 Cd 废水未经处理或处理不达标就被排入河流,造成水体污染。同时,由于我国北方水资源普遍缺乏,污水灌溉也可使 Cd 进入土壤,使土壤中 Cd 元素累积,导致灌区大面积受到 Cd 污染。据有关部门调查分析,目前全国因污水灌溉受 Cd 污染的农田面积为 3892hm² (崔力拓,2006),其中辽宁省沈阳市张士灌区约有 2533hm² 农田遭受 Cd 污染 (王凯荣,1997),土壤中 Cd 的累积量达 56.33%,其中污染严重的面积占 13%,表层土壤平均含 Cd 量为 4.6mg/kg,稻米中 Cd 浓度高达 0.4~1.0mg/kg,远远超过引发“痛痛病”的临界 Cd 浓度 (吴燕玉等,1991)。环保部门对某铅锌矿区的监测结果显示,该矿水系沿岸耕地所产稻米中 Cd 含量为 2.24mg/kg,是对照点的 3.7 倍,食用人群中“痛痛病”患者是对照点的 10 倍以上 (刘国胜等,2004)。

日常生活、生产中产生的大量废弃物未经及时收集、转运、处理,随意丢弃堆积,其中所含的重金属元素经雨水的溶解和沉淀功能,大多渗入周围土壤中并长时间沉积,导致土壤中重金属元素含量增加。其中,矿业、工业固体废弃物污染最严重 (崔德杰,2004)。化肥、农药和农用地膜是最具经济实用性能的农用物资,有利于农户创产增收,但基于地膜生产中存在 Cd 元素添加,使用的长期性和不规范性以及缺少必要的清理环节等,不仅造成大量白色污染,而且导致土壤重金属污染现象的发生。磷肥及含磷复合肥是生产中的基础性肥料,生产磷肥的原料为磷矿石,磷矿石中含有大量的 Cd、砷 (As)、氟 (F) 等元素,其中 Cd 含量最高。据统计,我国磷肥平均含 Cd 量为 7mg/kg,使用磷肥使全球土壤的 Cd 含量高达 66000kg (高志岭等,2001),近一半以上人为活动对土壤 Cd 的“贡献率”源于磷肥 (何振立,1998)。因此,不当使用含 Cd 磷肥也在一定程度上造成了农田土壤 Cd 污染的产生。

近 35 年来,我国工业化和城镇化进程取得了万众瞩目的成果,同时也引发了一系列不容忽视的环境污染问题,如耕地面积骤减、土壤重金属污染现象频发,以及工业废气、废水、废渣超标排放等。在诸多污染现象中,土壤 Cd 污染以其污染面积大、周期长、毒性强而备受关注。在所有重金属污染中,我国农业土壤受 Cd 污染最为普遍,也最为严重。环境中的 Cd 不仅可以造成土壤严重污染,导致农作物减产降质,而且可以通过“土壤—作物—食物”的迁移方式被人类摄取,进而危害人类健康。重金属 Cd 对土壤的危害尤其体现在大田生产中。据国家环保总局 2006 年的报告报道,我国受 Cd 污染侵害的耕地虽在程度上不尽相同,但实际总面积已接近 2000 万 hm²,其中包括因工业“三废”污染的耕地面积 1000 万 hm²,因污水灌溉污染的农田面积 330 多万 hm²,同时每年因土壤污染

而使粮食减产 1000 万 t (陈霞, 2007), 粮食污染物超标 1200 万 t, 因作物减产及对人体危害而造成的直接经济损失高达 200 多亿, 严重影响了我国的粮食生产和食物安全 (陈能场, 1996)。2000 年农业部环境监测站对 14 个省会城市采集的 2110 份蔬菜样品测定, 结果表明, 蔬菜中重金属 Cd 污染超标率高达 23.5%。广西、湖南、贵州等地, 相继发现镉米污染现象, 某些村庄的村民 Cd 中毒现象频发。最近又传来令人震惊的报道: 绵竹、什邡等地的大米含 Cd 量是我国规定标准的 2~10 倍。同样, 污染现象在日本也有发生, 根据对日本矿区周围的污染水稻田检验分析得出, 稻米中 Cd 超标现象存在率高、危害大, 超标率达到 100% (黄吉厚, 2000)。

由于 1955 年日本富山县神通川发生的“痛痛病”危害严重、影响恶劣, 以及 Cd 应用领域的扩大, 使得 Cd 污染及 Cd 污染土壤修复成为全世界专家学者研究的热点。联合国国际环境规划署和国际劳动卫生重金属委员会把 Cd 列入重点研究的环境污染物, 世界卫生组织 (WHO) 则将其作为优先研究的食品污染物。可见, 了解 Cd 污染的危害是预防和治理 Cd 污染的前提和基础。

Cd 污染对环境造成的危害是多方面的, 具体表现如下:

Cd 是植物生长过程中的非必需元素。土壤中的 Cd^{2+} 通过根部的吸收作用, 被植物吸人体内并渐进运至上部。据相关研究显示, Cd^{2+} 在植物中各部位的分布情况大体上表现为根>叶>茎>花、果、籽粒 (罗绪强等, 2008)。当 Cd 元素在植物体内积累达 1mg/kg 时, 植株就会出现毒害症状, 主要表现为: 叶绿素含量降低, 植物根系生长缓慢, 对水分和养分的吸收效率降低, 光合作用和蒸腾作用受阻, 抑制植物正常的生命活动, 最终导致减产。研究发现重金属离子能够对植株叶绿素的合成起干扰作用, Cd^{2+} 可以使植株内叶绿素含量降低。可见, Cd 元素在土壤中的赋存形态和迁移直接影响到植物体的生长发育和生理特性, 进而影响植物品质和产量。

Cd 也是人体非必需微量元素, 人体中所含的 Cd 均由人体从外界吸收并进入某些器官, 如消化道和呼吸道中, 并由于人体本身的积累性, Cd 含量会随年龄的增长而增加。相对于空气和水体, 食物摄入是 Cd 在人体积累的主要来源 (秦世学, 1984)。Cd 对人体组织和器官的毒害, 可分为急性毒害和慢性毒害两种。Cd 元素进入人体后主要蓄积于肾脏和肝脏中, 通过形成 Cd 蛋白以抑制肝肾器官中酶系统正常的生理功能, 具有较强的致癌、致畸和致突变危害, 且治疗极为困难。肺损害为 Cd 中毒的主要症状, 具体表现为头晕乏力、嗅觉减退或丧失、体力减退、类流感症状等, 严重者还会出现肺水肿、骨骼的代谢受阻、肾小管功能障碍等, 最终导致死亡。动物体内的 Cd 主要来自受污染的牧草或饲料, 进入动物体内后, 迅速扩散分布于动物全身, 尤其是肾脏, 破坏肾脏排泄能力, 导致动物进食量减少, 身体机能降低, 影响动物繁殖, 降低经济效益。

1.2 土壤污染治理方法

环境因素在一定程度上影响着重金属在土壤中的稳定性。有研究表明,因土壤类型、pH、电位法(Eh)、重金属老化时间的不同,土壤中重金属的活性、吸附、解吸和络合反应等都会发生相应改变。而且土壤重金属污染具有持续时间长、发现难度大和可逆操作性差等特点(崔德杰,2004)。鉴于上述原因,国内外学术界已将如何有效修复和彻底治理Cd污染土壤作为重要的研究课题。目前,治理土壤重金属污染的原理有以下两种:一是通过改变重金属离子在土壤中的赋存形态并将其固定于土壤中,降低其在环境中的迁移能力和生物有效利用性;二是将重金属从土壤中去除(杜志敏等,2012)。目前,重金属污染修复技术主要包括物理修复、化学修复、生物修复等方面。

物理修复的工程措施主要包括以下5个方面:排土、客土、换土、去表土和深耕翻土等。排土、客土、换土、去表土的优点是经典、有效、稳定治本,缺点是耗资大、人力、物力投入大且深翻出的污土存放易产生二次污染,总体来讲性价比不高,因此仅污染程度十分严重的地区采用此措施。与单纯的客土法相比较,客土污土混合法更为经济实用,即将一定量的无污客土与污土按比例充分混合,通过新土壤的增加而减少原来土壤中重金属的含量。日本已将客土污土混合法成功应用于本国重金属污染土壤修复中(张兴梅等,2010)。

玻璃化法通过在高温高压的条件下,使重度重金属污染土壤转化成玻璃态物质,从而将重金属固定,达到清除重金属元素的目的。这种方法的优点是见效快,缺点是工作量大、耗资高,可用于重度污染区的土壤修复。

电化学修复即在电流作用下,土壤中的重金属离子和无机离子以电渗透和电迁移的方式向电极运输,再进行集中收集处理。本方法适用于低渗透的淤泥土和黏土,具有方向可控、时间短、经济可行等特点。

化学修复是指利用药剂与重金属发生沉淀、溶解等系列反应。向土壤中加入有机改良剂、无机改良剂、抑制剂等,与重金属元素发生如吸附、拮抗、沉淀或氧化还原等反应,能使重金属元素活性降低,达到钝化效果,从而减少其对环境、人体和植物体的危害,达到治理修复土壤污染的目的(王凯荣等,2007)。目前,添加化学改良剂修复Cd污染的土壤被认为是最具成本效益的有效措施。添加改良剂因其成本低、操作性强、对土壤结构保持度高等优势(崔红标等,2010)而被广泛应用。同时,改良剂还可以减少重金属溶解性,大幅度降低重金属元素的生物有效性以及对环境产生的不良影响(招启柏等,2009)。

常用的无机改良剂包括石灰、碳酸钙(CaCO_3)、沸石和磷酸盐等。石灰是一类效果较好、使用较广的重金属污染土壤改良剂(王凯荣,2004),能改善土壤pH,降低重金属的生物有效性(陈晓婷等,2001)。海泡石也是常用的改良剂,海泡石有大的内外表面

积,能吸附重金属离子,进而降低植物的吸收量(王新等,1994;李支援,张强,2003;张强,李支援,1996)。现有盆栽培养试验结果表明,添加这两种改良剂可以减少土壤中作物有效性形态较高的Cd元素含量,并使其转化为有效性较低的形态,进而有效降低作物对Cd的吸收(张青等,2006;徐明岗,2008;李明德,2005)。

常用的有机改良剂包括泥炭、绿肥及动物粪便等。土壤添加有机改良剂后,改良剂与土壤结合可对重金属元素的吸附或者解吸产生影响,进而改变土壤固-液相间的平衡特性,降低重金属的生物有效性,达到修复作用。但是重金属离子可能会随着改良剂的矿化分解而重新被释放出来,从而增加作物的吸收量,同时提高重金属的生物有效性(杜志敏,2011)。

生物修复的概念出现较晚,基于人类对环境保护日益关注而形成,是一种既可以较为完整地维持土壤的生态环境,又不破坏土壤结构的修复重金属污染环境的新途径。纯化方法主要通过生物净化手段,如通过微生物或者植物的生命代谢等活动,对重金属元素进行吸收、提取、萃取、挥发、根际过滤等,进而改变污染土壤的重金属元素赋存形态,削弱重金属元素在土壤中的生物有效性,以达到改变其化学形态的目的。目前,生物修复主要包括植物修复和微生物修复两种。

植物修复通过借助某些自然生长的植物和超富集植物对重金属元素的强忍耐力和富集特性等,在植物生长、根系吸收过程中,使土壤中的重金属沉淀、积累并将其带出土壤,降低其生物有效性,随后收割并集中处理地上部分。但不少学者研究发现,超富集植物并没有想象中的理想,主要是因为其生长周期长、生长速度慢、植株矮小、生物量低、机械化操作困难等弊端增加了修复难度,导致修复效益不高。

微生物修复可以通过代谢分解作用改变土壤pH及理化结构,影响作物根系的分泌和吸收,影响重金属元素在土壤环境中的迁移和形态转化,降低其生物有效性,进而起到一定的修复作用。但是可用于修复重金属污染土壤的微生物修复专一性较强,且对生存环境条件要求苛刻。另外,微生物自身活性与温度、水分、酸碱度、气体等土壤环境条件联系紧密,难以推广到较大面积的农田土壤修复中(韩润平等,2000)。

1.3 影响土壤Cd化学形态及其有效性的因素

在某种程度上,环境中元素的形态决定了它的稳定性和生物利用度。元素在环境中的赋存形态在一定程度上决定了其稳定性和生物有效性。有研究表明,重金属的赋存形态处于平衡状态时,不同的土壤类型、pH、阳离子交换量(CEC)、重金属老化时间等都会使土壤中重金属的活性发生变化。可见,重金属的不同化学形态会对重金属离子的吸附、解吸、阳离子之间的关系产生影响。

土壤类型对Cd有效性影响很大。一般根据不同的土壤粒径进行划分土壤质地,而不同的矿物组成了土壤的各种粒径,所以最终不同质地土壤的基本理化性质,如养分状

况、氧化还原情况等各不相同(邓时琴,徐梦熊,1982;1986;1990),其在吸附、解吸过程中发挥的效力也就各不相同。在土壤的矿物组成中,原生矿物组成主要包括砂粒和粉粒,如石英、云母;而次生矿物组成基本上是指黏粒,如氧化铁(Fe_2O_3)、三水铝石、蒙脱石、硅石等。次生矿物一般具有较大的表面积,有足够的表面电荷,能够作为重金属 Cd 的载体,对其迁移方面有促进作用。李朝丽等(2007)发现由 4 种不同粒径组成的土壤中重金属 Cd 的吸附量具有显著差异,具体的吸附趋势为细砂粒<粗砂粒<粉粒<黏粒。

土壤胶体的电荷数量各不相同,是由于其由不同的次生矿物组成。次生矿物与不同的游离腐殖酸结合成不同的复合胶体土壤(熊毅等,1990)。研究发现,不同矿物组成的胶体或者不同组合构成的复合胶体对重金属的吸收差异明显,海泡石对重金属 Cd 的吸收量最大。因此,通过调节土壤的通气状况,促进团聚体的形成,改变土壤中的胶体类型,能够改变土壤中的重金属迁移转化途径。

pH 是影响土壤中重金属 Cd 的赋存形态以及吸附、解吸过程中最重要的因素之一。许多研究表明,可以通过调节土壤 pH 的方式有效控制土壤中有效态 Cd 的转化数量以及赋存形态。现阶段研究结果表明,作物中 Cd 含量与土壤 pH 呈负相关,即 Cd^{2+} 活性及离子迁移能力均随土壤 pH 的升高而降低。究其原因,土壤 pH 升高导致了土壤胶体负电荷量增加, H^+ 竞争能力减弱,进而削弱了重金属有效性。相关试验表明,土壤 pH 增加也会影响土壤及其组分对 Cd 的吸附作用,pH 通过影响 Cd^{2+} 水解作用、 Cd^{2+} 与 H^+ 交换作用、吸附表面电荷等影响土壤对 Cd 的吸附,pH 与吸附效果呈正相关,即 pH 越大,吸附效果越明显。土壤 pH 与 Cd 吸附量间同样存在一定相关性。研究得出,添加有机肥提高土壤 pH 是避免 Cd 对人体系统破坏的关键。

CEC 是评价土壤保水、保肥能力,指导土壤重金属污染修复的重要因素。诸多研究已证明,土壤中 Cd 含量受成土母质、pH、有机质和 CEC 等多重因素影响。土壤中 Cd 元素的溶解性和移动性,随土壤 pH 和 CEC 的升高而降低,进而影响土壤中 Cd 元素的活性(余国营等,1997)。

土壤氧化还原反应通过改变土壤中离子的价态,进而影响土壤中重金属元素的转化过程。研究表明,在相同土壤条件下,淹水条件下的有效态 Cd 含量显著低于干旱条件下的有效态 Cd 含量(张光辉,1997)。一方面,土壤在淹水条件下 Eh 较低,因此土壤中高价态的 Fe^{3+} 、 Mn^{7+} 被还原成低价态离子,与土壤中 Cd^{2+} 生成沉淀,导致土壤中有效态 Cd 含量降低。另一方面,淹水条件下生成新的铁锰氧化物,新产生的无定型结构加大了对土壤中 Cd 的吸附,也促使土壤中有效态 Cd 含量的降低。

1.4 石灰在污染土壤修复中的应用

钙(Ca)元素既是植物必需的营养元素,同时还具有调节重金属毒性的重要功能。

CaCO_3 是石灰的主要成分, 因此石灰在抑制植物对重金属元素吸收转化方面具有突出贡献。石灰的 pH 较高, 添加土壤后可以提高土壤 pH, 进而引发土壤中 Cd 的化学形态比例改变, 降低土壤中可交换态 Cd 含量, 促进土壤中 Cd 向迟效或无效态转化, 增加专性吸附态和铁锰结合态 Cd (廖敏, 1979), 增强土壤对重金属阳离子的“固定”作用和土壤对 Cd 的吸附能力, 从而达到降低 Cd 的生物有效性的目的。

石灰对作物 Cd 毒害作用具有显著的缓解效果。该结果在对 Cd 污染土壤中小麦、白菜和玉米 Cd 吸收的研究中均已得到证实。相关研究表明, 添加石灰可以有效抑制植物对 Cd 吸收的主要原因是石灰可使土壤 pH 显著升高, 作用表现为以下 3 个方面: 第一, 土壤 pH 升高会增加土壤表面可变负电荷数量, 提高对 Cd 的吸附作用; 第二, 可将 Cd 水解生成相同吸附点位上亲和力较高的氢氧化镉 $[\text{Cd}(\text{OH})_2]$, 从而引起作物对 Cd^{2+} 的吸收受阻, 抑制植物对 Cd 元素的吸收; 第三, 添加石灰后 Ca^{2+} 和重金属离子间存在离子拮抗作用, 从而降低植物对重金属元素的吸收。Uchimiya M 等 (2010) 的研究表明, 添加石灰后, 土壤中可交换态 Cd 含量显著降低, 铁锰氧化物结合态和有机结合态 Cd 含量显著增加。朱奇宏等 (2009) 通过在旱作和稻作的条件下添加石灰和海泡石的研究, 发现添加这两种改良剂可以促进有效性较高形态 Cd 浓度转化为有效性较低形态 Cd 浓度, 以此影响作物对重金属 Cd 元素的吸收。

添加石灰材料的主要目的是改善土壤酸度, 被认为是一种能有效降低土壤重金属毒性的重要手段。研究证明, 石灰可以降低作物食用部分中的 Cd、铅 (Pb) 和其他重金属的含量。石灰通过减少 H^+ 浓度和增加带负电荷的活性点来增强重金属的吸附。向污染土壤中添加碱性材料, 如赤泥和石灰能够增加残渣态 Pb 和 Cd 的含量。由赤泥和石灰引起的 pH 增加导致重金属形成沉淀 (Garau G. et al., 2007)。在这种情况下, 石灰材料对降低植物吸收的金属量既归因于通过吸附/沉淀使土壤中可移动重金属量减少, 又归因于 Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 在植物根系表面之间的竞争。原位钝化修复重金属污染土壤田间试验表明, 添加石灰和赤泥可增加土壤 pH 并减少重金属的可利用性, 从而使受 Pb、锌 (Zn)、Cd 和铜 (Cu) 等重金属污染的土壤能够进行植物种植 (Gray et al., 2006)。

在重金属污染土壤修复中, 石灰还可以用作共用修复剂来减少重金属的可利用性。石灰与有机固体混合可增加土壤 pH, 并通过可溶性离子形成沉淀的方式降低电导率 (EC)。石灰和有机固体共用能够明显降低水溶态和 DTPA 提取态 Cu、锰 (Mn)、Zn、镍 (Ni) (Fang 和 Wong, 1999)。堆肥过程中石灰处理也可以通过增加 pH 来显著降低重金属的生物利用性 (Singh 和 Kalamdhad, 2013)。使用石灰或氧化镁 (MgO) 可以使工业废水中的 Cr^{3+} 转变成氢氧化铬 $[\text{Cr}(\text{OH})_2]$ 沉淀而使之去除。由于 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 在 pH 为 8.5~9.5 时的溶解度较低, 所以在此 pH 范围内沉淀最有效。这种方法可以使 Cr 浓度降低到非常低的水平, 因此被制革厂废水处理工艺所广泛应用。然而, 在 Cr 污染土壤中添加石灰时要格外小心, 土壤 pH 的增加容易使 Cr^{3+} 氧化成具有较高移动性和毒性的 Cr^{6+} (Pantsar-Kallio et al., 2001; Bourotte et al., 2009), 这对植被和生态系统的健康有负面

的影响 (Rai et al., 2004)。

因此, 石灰是公认的高性价比的土壤改良剂, 对于有效降低重金属污染土壤中的 Cd 含量, 修复改良污染土壤的目的具有良好效果。

1.5 生物炭在污染土壤修复中的应用

生物炭 (Biochar) 是由生物质或者化石燃料等不完全燃烧产生的含碳混合物, 主要是由不同生物和化学特性的物质构成的 (Goldberg E D, 1985)。生物炭发现于巴西亚马孙河流域一种黑色的碳化土中, 这种土被早期的欧洲殖民者称为 Terra Preta (简称 TP), 在 TP 表层土中, 每千克有机碳含有 100 ~ 350g 生物炭, 随着技术的不断推进和研究领域的不同, 对其描述用语也不一致, 主要为生物炭、黑炭、木炭、焦炭、石墨炭、热解炭等。许多国内外学者对生物炭的环境效应进行了大量研究, 表明人为活动对生物炭的形成起促进作用。生物炭的组成元素主要为碳 (C)、氢 (H)、氮 (N)、氧 (O), 以高密度、高分子碳水化合物形态存在, 可与 Ca、Mg 等矿物质形成无机碳酸盐 (刘玉学, 2009)。

生物炭呈碱性, 具有高稳定性, 表面积大且多孔疏松, 带有大量的负电荷和高的电子密度 (Laird et al., 2010), 从而表现出可以改善土壤理化性质, 调节 pH, 吸附土壤养分尤其是 P, 并固定重金属元素及有机、无机污染物的能力 (Lehmann J, 2007)。

生物炭具有不易降解、结构高度稳定、疏松多孔、不易变质和碳库功能。此外, 生物炭还具有对抗气候变化, 提升土壤肥力, 降低生态健康风险等多种综合效益。基于生物炭的环保和可持续发展特性, 在土壤修复中有着广阔的应用前景 (张阿凤等, 2009)。如何有效地将污染土壤的生物炭技术运用好已成为国内外学者的研究热点 (秦海芝等, 2012)。研究表明, 向土壤中添加生物炭对重金属改良和修复具有积极作用 (Kramer R W 等, 2004)。其具体作用主要体现如下:

(1) 生物炭对温室气体的固定作用。生物炭添加土壤后, 可以减少如甲烷 (CH_4)、氧化亚氮 (N_2O) 等温室气体的排放 (张明月, 2012)。生物炭可在源头上降低土壤温室气体的排放。有研究认为生物炭可以显著降低土壤容重, 提升土壤通气性和保水性, 以生物炭本身的高碳氮比限制了 N 元素的微生物的转化和反硝化, 从而改变土壤生态系统的 N 循环 (Lehmann J, 2006)。

(2) 生物炭对污染物质的强吸附作用。向土壤中添加生物炭, 可以有效去除 Cu、Pb、Cd 等重金属离子以及有机、无机污染物。实验表明, 生物炭具有方便易得、吸附时间短、吸附效果好、可再生、无污染、消耗少等特点, 故可以较好地吸附各类污染物。由竹子制成的生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{4+} 具有较好的吸附效果, 是较为理想的吸附材料 (陈旭超等, 2007; 陈国青等, 2006)。生物炭的固定效果也与碳化温度有关。较高的碳化温度和大量添加生物炭均可提高对重金属离子的吸附作用。

(3) 生物炭可以钝化重金属离子, 影响土壤中重金属的形态和迁移行为 (Hua L., et al., 2009), 且对不同种类的重金属元素吸附强度不尽相同。王汉卫等 (2009) 向土壤中添加 5% 改性纳米生物炭, 使土壤中有效态 Cu 含量降低 80.9%, 有效态 Zn 含量降低 43.6%, 且重金属离子的固定效果与生物炭的碳化程度的升高和添加量的增加呈正相关, 这与生物炭自身理化性质有关。生物炭含有大量的 N、磷 (P)、钾 (K) 等元素, 诸多元素在一定程度上为生物炭争取了与重金属元素相互竞争的机会, 进一步降低土壤中重金属元素的积累, 将 N、P、K 等元素固定在土壤耕作层, 一方面避免养分流失, 提高养分利用率, 增加必需的营养物质, 另一方面还能促进作物生长, 增质增产 (Lehmann J., et al., 2007)。生物炭可以用于实现水质的净化, 改善区域水域水质, 美化水体环境, 为人类带来宜居生活 (周建斌, 2008)。重金属吸附材料有很多种, 其中硅酸盐矿物由于其比表面积大、成本低、储量丰富等特性, 而被广泛应用于水体重金属污染治理。近些年, 在土壤重金属污染修复方面硅酸盐矿物材料也被广泛使用。然而, 大多数天然硅酸盐矿物对重金属吸附量相对较小, 而且吸附产物的稳定性及吸附选择性也相对较差, 有待进一步改进研究。近年来一些研究结果表明, 对硅酸盐矿物进行适当改性可以有效提高其吸附选择性和稳定性, 增加其吸附量 (Zhuang 与 Yu, 2002; Nachtegaal et al., 2005; Krishna et al., 2001; Demirbas et al., 2007)。蛇纹石是一种含水的富镁硅酸盐矿物, 其理想分子式为 $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$, 其结构单元层由硅氧四面体的六方网层 (T 层) 与氢氧镁石的八面体层 (O 层) 按 1:1 结合而成。蛇纹石中少量的 Mg^{2+} 可被 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 等金属离子置换。蛇纹石的断裂面上存在大量的活性基团, 主要是不饱和 Si-O-Si、O-Si-O、含 Mg 键等, 这些活性基团使蛇纹石具有很高的化学活性 (李学军等, 2003; 杨博等, 2010)。此外, 由于其还具有较大的比表面积、良好的孔道结构等矿物材料特征, 可用于水体和土壤重金属污染治理领域。

1.6 贝壳在污染土壤修复中的应用

贝壳是指贝类软体动物在特定条件下, 将其本身生成的有机物与周边环境里的无机矿物 (主要成分为 $CaCO_3$) 相结合, 从而生成保护其身体柔软部分的特殊钙化物, 它的形成可以说是一种生物矿化 (Dauphin Y et al., 2000)。常见的贝壳品种有扇贝、海虹、蛏子等, 其晶体结构多样化。贝壳中含有 $CaCO_3$ 以及有机介壳质 (或称贝壳素), 一般来说 $CaCO_3$ 约占贝壳质量的 95%。

在 20 世纪 50 年代世界贝类年产量约为 171 万 t, 到 70 年代上升到 512 万 t, 到 90 年代提高为 1065 万 t, 到 21 世纪初上升到 1955 万 t, 其中我国贝类产量占世界贝类总产量的比例已上升到 62% (张红智, 慕永通, 2013)。我国贝类养殖开始于 20 世纪 70 年代, 到 80 年代初期年产量约为 30 万 t, 在 90 年代初约为 200 万 t, 而后迅猛发展。近年来, 我国贝类年产量居世界第一位, 2001—2015 年我国贝类年产量均超过 1000 万 t, 2015

年产量达 1465.61 万 t (其中海水贝类养殖年产量达 1358.38 万 t, 淡水贝类养殖年产量达 26.22 万 t, 海洋贝类捕捞年产量达 55.60 万 t, 淡水贝类捕捞年产量达 25.41 万 t)。

贝壳的无机组成主要为 CaCO_3 , CaCO_3 晶体在自然条件下, 存在着方解石 (Calcite)、文石 (Aragonite) 和球霏石 (Vaterite) 3 种物相。前两者有着十分相似的晶体结构以及热稳定性, 但相较于文石来说, 方解石的热稳定性以及机械稳定性更好, 由此可将贝壳大致分为 3 类: 方解石型贝壳、文石型贝壳和两者混合型贝壳 (李海晏, 2012; 陈涛, 2014)。文石与方解石不同的是, 前者晶体的晶格结构比后者开放, Ca-O 键的距离也长一些, 因此文石相对容易接纳那些直径较大的原子, 如 Pb 等, 而方解石相对容易接受一些直径较小的原子, 如铁 (Fe) 和 Zn 等 (李海晏, 2012)。由此可以说明, 影响贝壳化学元素构成最关键的因素就是贝壳的矿物学特征 (陈涛, 2014; Lorens R B and Bender M L, 1980)。

在不同种贝类、不同状态及生长阶段的同一种贝类或者同一种贝类的不同壳层中, 有机质的含量和构成均有较大差异 (陈涛, 2014)。按照贝壳内所含有的蛋白质特点不同, 可以分为可溶性贝壳蛋白质和不可溶性贝壳蛋白质, 而在贝壳的生物矿化中, 前者决定 CaCO_3 质晶体物相的变换和定向 (张文兵等, 2008)。

贝壳的结构十分多样, 从现阶段研究各类贝壳材料的结果可以得出, 贝壳已经有 7 种微结构形式, 比较常出现的为交叉叠片、棱柱层和珍珠层结构, 这些结构在贝壳中可以同时出现或单独出现 (陈忱, 2009)。双壳类贝壳其结构有 3 层, 最外面是角质层, 由硬化蛋白质组成, 很薄, 透明, 有光泽, 不易受酸碱的腐蚀, 相当于一个保护罩; 中间一层是棱柱层 (壳层), 一般由角柱状方解石组成, 占贝壳的大部分, 淡水贝类的壳一般为文石相, 而海水贝类的壳一般为方解石相; 最里面是珍珠层 (壳底), 其富光泽, 由叶状文石构成, 晶体呈现多边形, 同时与有机基质形成层状的结构 (王敬焯, 2009)。

研究发现, 将盐酸 (0.5%) 清洗后的扇贝壳经过高温 (1050 $^{\circ}\text{C}$) 煅烧处理 (30 min), 最终得到的贝壳吸附材料 [主要成分为氧化钙 (CaO)] 具有优异的微观结构, 可以作为广泛吸附污染物质的新兴材料 (胡学寅等, 2008)。贝壳的微观结构特征意味着它拥有优良的高温固硫和耐烧性能, 研究发现, 贝壳中含有大量碱金属化合物, 在固硫的过程中可以生成熔点较低的液相共熔物, 使 CaO 孔隙增多, 孔径增大 (毕见重等, 2002)。研究硫化氢 (H_2S) 在贝壳上的吸附特性, 发现牡蛎壳可以有效地吸附孔隙水中的 H_2S , 并且减少 H_2S 氧化所需的氧消耗, 去除沉积物 (富含有机物) 中孔隙水内的 H_2S , 牡蛎壳还可用来恢复土壤活性 (Satoshi A et al., 2009; Asaoka S et al., 2009)。

贝壳粉拥有天然的多孔表面, 属于一种特殊的碳酸盐矿物, 具有较强的吸附作用, 治理废水的效果显著, 价格低廉, 并且可回收利用, 因此可以代替那些价格较为昂贵的传统吸附剂 (Chowdhury S and Saha P, 2010; Vijayaraghavan K and Balasubramanian R, 2010; Njoyim-Tamungang E et al., 2011; Sayed Y K et al., 2016)。通过采用牡蛎壳粉吸附和过滤等方式治理污染物质浓度比较低的水体可以看出, 牡蛎壳粉能除去超过 90% 的生