

土壤清洗修复镉污染研究进展

肖擎宇 杨君*

(湖南农业大学资源环境学院,湖南长沙 410128)

摘要 我国土壤镉污染日益严重,采取合理的措施对镉污染土壤进行修复是当今环境科学研究的热点。土壤清洗作为最有效的修复方式之一,因其安全性及价格优势被广泛认可。本文简述了不同洗涤材料修复镉污染土壤的优缺点及其国内外研究与发展动态,以期为我国土壤镉污染修复技术的发展提供参考。

关键词 土壤;镉污染;土壤清洗

中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 1007-5739(2019)09-0165-02

Research Progress on Cadmium Pollution Remediation by Soil Cleaning

XIAO Qing-yu YANG Jun*

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan 410128)

Abstract Cadmium pollution in soil is becoming more and more serious in China. Taking reasonable measures to remediate cadmium contaminated soil is a hot spot in environmental science research. Soil cleaning is one of the most effective remediation forms, which is widely recognized for its safety and price advantage. This paper briefly described the advantages and disadvantages of different washing materials for remediating cadmium contaminated soil, and also summarized its research and development progress at home and abroad, so as to provide references for the development of soil cadmium pollution remediation technology in China.

Key words soil; cadmium pollution; soil cleaning

土壤是地球上不可或缺的资源,它不仅是生物赖以生存的栖息地,同时还肩负着调节生态平衡的重任。随着社会生产力的快速发展,工业生产过程中产生了大量的重金属(镉、砷、汞等)污染物。这些物质进入土壤后会污染土壤,从而严重影响土地的生产力,甚至通过食物链的方式危害人体健康。据统计,我国有1/5的土地遭受到重金属(镉、砷、铅、铬、汞等)污染^[1],且在所有重金属污染中,镉污染被认为是居于第一位的。

镉不是人体生长代谢的必需元素,在人体蓄积会对心血管系统造成损害,从而导致机体的免疫力下降。镉不仅会引发肺癌,同时也会影响机体的生殖系统和胚胎发育。对于镉污染,发现最早的是日本富山县,该地镉污染造成了耕地和水源污染。近年来,“广西龙江镉污染”“仙女湖镉污染”“浏阳镉污染”等事件频发,镉污染事件不胜枚举。因此,对镉污染土壤的治理已引发国内外的广泛重视。

针对重金属在污染土壤中的积累性、潜伏性、不可逆性和难降解等特性,发达国家最先开始研究污染土壤的修复技术并为此投入了大量人力和物力。土壤修复是利用农业、物理、化学和生物的原理对污染物进行转移、吸收、降解和转化,最终让其浓度降低到许可范围内,或将其转变成无害的物质。化学修复主要包括化学淋滤和化学固定2种修复方法^[2]。化学淋滤是指利用外力或重力作用推动淋洗液流过镉污染土壤,将土壤中的污染物清洗迁移出去^[3],随之对上一轮的淋洗液进行处理或分离;原位固定技术^[4]是向土壤中投入化学试剂(如固定剂、改良剂、稳定剂等)或化学材料,使土壤中的镉与化学试剂发生吸附、沉淀、络合、离子交换、氧化还原等反应,形成不溶性或移动性差、毒性小的物质,从而减少镉的移动和降低生物有效性^[5]。土壤清洗作为最有效的修复形式之一,因其安全性及价格优势被广泛认可。

当前,我国处于土壤镉污染环境下,为了保障人们的健康生活,亟须采取合理的措施修复治理镉污染土壤,以实现土地的可持续利用。本文就目前已存在的土壤淋洗修复技术,简述其各自优缺点及当前国内外研究现状,以期为后续我国土壤镉污染修复技术的发展提供参考。

1 土壤镉的来源与污染状况

土壤中的镉主要来源于大自然或人为活动。自然形成的镉与土母质风化相关;而人为活动主要是采矿、有色金属冶炼等相关行业的生产以及污水、农药化肥废弃物等的排放造成镉污染。我国镉污染大部分是工业污水造成的^[6]。

现代农业技术的迅猛发展一方面提高了生产力,给人们带来了益处;另一方面,含重金属的化肥、农药等的大量使用污染了土壤,成为亟须解决的难题。污染的土壤影响农产品的产量和品质,而且重金属元素会在农作物中富集从而对人们的健康产生危害。据统计,我国镉污染农田超过20.08万hm²,包含11个省市的25个地区^[7],并且有些区域的镉污染达到非常严重的程度。环境保护部和国土资源部在2014年进行了调查统计,认为我国土壤环境污染是亟须解决的大问题,其中镉等重金属污染问题是一大难题。从污染的分布情况可以看出,南方地区污染状况比北方地区严重,且湖南、广西、贵州被认为是镉污染较严重的区域^[8]。梁林涵等^[9]通过电感耦合等离子体质谱测定法(ICP-MS)测定并评估了广西居民环境镉暴露量,发现污染区饮用水镉含量高于对照区,且差异显著($P<0.05$),这对当地居民的身体健康存在潜在威胁。就当前局势来看,对镉污染土壤进行修复非常必要。

2 土壤清洗修复镉污染的应用

由于Cd不能化学或生物降解,因而土壤清洗成为最有效的修复方式之一。它不仅可以快速清理污染场地,而且具有成本效益。该过程基于各种试剂从污染土壤中解吸污染物,从而消除土壤中的重金属污染。现对目前存在的不同淋

* 通信作者

收稿日期 2019-01-13

洗剂的优缺点进行探讨,以便为后续镉污染治理提供参考。

2.1 化学洗涤剂

通常使用的化学洗涤剂包括无机酸,如硫酸和盐酸;有机酸,如乙酸和柠檬酸;螯合剂,如乙二胺四乙酸(EDTA)和次氨基三乙酸(NTA);无机盐,如 FeCl_3 。EDTA 被认为是有效的螯合剂,能在很宽的 pH 值范围内与大部分金属特别是过渡金属形成稳定的配合物,不仅能解吸被土壤吸附的重金属,还能溶解不溶性的金属化合物,通过与重金属形成水溶性的金属螯合物将土壤重金属去除^[9]。用无机酸或碱性溶液进行清洗时,极低或极高的 pH 值会促进金属溶解,包括污染物和非污染物^[10]。虽然用上述洗涤剂对土壤清洗可以有效修复镉污染,但也存在弊端。如 EDTA 难分解的特性会对土壤有害,间接影响土壤微生物活力、土壤孔隙度及地下水质量; FeCl_3 和强酸会使土壤酸化并对土壤产生不利影响,如影响土壤肥力及微生物活力。因此,鉴于这些缺点,寻找成本低、效益高且更加环保的材料很有必要。

2.2 表面活性剂

表面活性剂是利用自身的润湿、增溶、分散、洗涤等特性,通过对土壤重金属的吸附、络合等,将重金属从土壤表面置换出来,使其以螯合物的形式存在于土壤溶液中,从而将其洗出。许多洗涤表面活性剂都有毒,会危害土壤微生物,同时其污水也会污染水体,如非离子型表面活性剂 Tween 80 和 Tritonx-100^[11]。目前,研究最多的是来自植物的表面活性剂,因其具有与金属离子高效结合的能力,从而能够有效地去除重金属离子。大多数生物表面活性剂的研究都是基于微生物鼠李糖脂^[12],这些研究已被证明其去除污染土壤中不同重金属非常有效。此外,已经证明来自植物的表面活性剂对于土壤洗涤同样有效。皂苷^[13]的天然来源和生物降解性使这种生物表面活性剂独具优势。皂苷可有效去除黏土、壤土和砂质黏壤土中的 Cd;同样,皂苷和单宁酸可有效去除人为污染的土壤和高度污染的工业土壤中的重金属。但是,微生物和植物生物表面活性剂的主要缺点是价格高,因而受到限制。因此,有必要寻找同样有效且价格较低廉的洗涤剂。

2.3 腐殖质

腐殖质^[14]可改变土壤镉(Cd)的含量和状态。腐殖质不仅对环境无害,而且还可以改善土壤的物理、化学和生物特性。基于在碱或酸中的溶解度可以将腐殖质分为 3 个部分,即碱溶性的腐殖酸,富含碱和酸的富里酸以及不溶于碱和酸的胡敏素。据报道,添加不溶性的胡敏酸^[15]可以钝化土壤中的 Cd,降低其水溶态和有效态含量,此类物质可以用于稳定修复重金属污染农田,而且钝化效果在砂粒含量较多的土壤中效果更好。以腐殖酸钾^[16]为成分的水溶性腐殖质是良好的重金属洗涤剂,可将土壤中的 Cd 活化、去除。腐殖质可以从各种材料中提取,例如 leonardite 和污水污泥。由 leonardite 衍生的腐殖质具有低 CMC 和高吸附 Cd 的能力,当用作镉污染土壤的洗涤剂时,可以调整洗涤条件以适应土壤性质并满足当地的修复要求。在洗涤效果上,腐殖质由于其安全性,在对土壤的益处及低成本方面远远优于其他洗涤剂。在未来,人们可以选择具有大量水的稻田或具有高价值的城市

土地用于腐殖质修复镉污染土壤的进一步试验。

2.4 联合修复

单一的修复措施可能因其弊端不能很好地发挥作用,而联合使用多种修复措施可取长补短。如黄细花等^[18]将化学淋洗与植物修复联合,通过盆栽试验,在东南景天和玉米套种情况下,用不同浓度和种类混合试剂对土壤进行化学淋洗。结果表明,通过两季(约 9 个月)套种植物联合淋洗技术处理后,土壤重金属镉降低率达到 27.8%~44.6%。因此,联合修复技术也是未来发展的趋势,有待进一步开发利用。

3 展望

对于土壤镉污染的治理修复已成为当今环境科学领域的热点。国内外虽研发出多种镉污染修复措施,也取得了一些可喜的进展,但这些修复措施在应用中仍存在一定的局限性,如二次污染、适用范围窄、周期长等。此外,土壤镉污染修复仍处于实验室和大田试验示范阶段,与大规模工业化修复重金属污染的要求相差甚远,因而尚无法从源头上解决问题。

开展土壤镉污染的修复技术研究,对于促进人类生活质量、建设美好生态环境具有重大意义。本文介绍了几种修复土壤重金属镉污染的土壤淋洗方法,其中,腐殖质修复技术由于其安全性较好,在对土壤的益处及低成本方面远远优于其他洗涤剂,被认为是最具有应用前景的修复措施;同时也可结合其他修复措施联合使用以趋利避害,未来值得深入研究。而且土壤镉污染的修复不单需要科学技术,更重要的是需要全社会全人类共同关注,需要各个部门密切合作,共同解决。为了子孙后代,为了环境资源的可持续利用,为了全人类的健康,每个人都应该为保护人类生活环境贡献一份力量。

4 参考文献

- [1] WU G, KANG H B, ZHANG X Y, et al. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1-3): 1-8.
- [2] 郭晓方. 化学淋洗剂在重金属污染土壤修复中的作用及环境风险[D]. 广州: 华南农业大学, 2012.
- [3] 李明, 程寒飞, 安忠义, 等. 化学淋洗与生物炭稳定化联合修复镉污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(3): 904-913.
- [4] 马彩云, 蔡定建, 严宏. 土壤镉污染及其治理技术研究进展[J]. *河南化工*, 2013, 30(16): 17-22.
- [5] 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.
- [6] 苏彬彬. 改良剂对重金属污染土壤的稳定化修复效果及健康风险评估[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2016.
- [7] 李慧, 刘艳, 卢海威, 等. 湖南镉污染农田土壤钝化后两个品种水稻的生长效应[J]. *安全与环境学报*, 2016(6): 298-302.
- [8] 魏益民, 魏帅, 郭波莉, 等. 含镉稻米的分布及治理技术概述[J]. *食品科学技术学报*, 2013, 31(2): 1-6.
- [9] 梁林涵, 钟格梅, 黄林, 等. 广西环境镉污染重点地区居民饮用水、食物和空气镉暴露量调查[J]. *实用预防医学*, 2018, 25(11): 1340-1343.
- [10] 易龙生, 陶冶, 刘阳, 等. 重金属污染土壤修复淋洗剂研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(4): 42-46.
- [11] 梁金利, 蔡焕兴, 段雪梅, 等. 有机酸土柱淋洗法修复重金属污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(9): 3339-3343.
- [12] 张永, 廖柏寒, 曾清如, 等. 两种表面活性剂对污染土壤中重金属的萃取研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(增刊 1): 248-250.
- [13] 杜瑾, 郝建安, 张晓青, 等. 微生物合成鼠李糖脂生物表面活性剂的

(下转第 169 页)

数之间的差异^[7]。对比法是统计过程中较为常见的一种方法,是辅助找出问题的较佳方法。通过对比法可以快速发现问题并锁定问题的根源。

5.3 统计信息整合法

统计信息整合法是指将多重信息进行统计整合,用统计结果进行综合概述。一般而言,统计信息整合法主要应用于对现有信息的有效整合之后来对工作进行预安排。

5.4 数据分析法

数据分析是用适当的统计分析方法对收集的大量数据进行分析,并提取有用信息和形成结论^[8]。在实际的工作中,可以通过线性(或非线性)多链条分析,来实现有序高效清晰化管理。

6 统计方法在流转管理工作中的应用

6.1 序列号法

传统序列号法是样品接收和编码过程中应用最常见的方法,在样品接收和编码时,每一个样品从“1”开始连续编号或者将某一制定批次的样品进行分类、分批次的从“1”开始连续编号,以实现样品数量的精准管理。同时,序列号法也可以有效降低出错率,并快速锁定问题,比如在样品编码时,样品实际数量为 10 个样品,但是序列号编码却是“9”,数目不一致,故需注意排查解决。因此,序列号法是样品精准化管理和锁定问题最为主要的依据。

6.2 对比法

对比法是现场辅助统计找出问题的较佳途径。比如样品接收数、样品编码数、样品发放数量统计有差异时,可以通过日期、样品测试数目、数量进行逐一对比,找出问题根源,并及时解决问题。

6.3 统计信息整合法

统计信息整合法是将多重信息进行整合,以便对统计结果进行概述。首先,绝对信息整合是对样品流转过程中某种情况作出判断,最直观的信息整合法就是概率。比如,样品接收样品数目出错率、编码出错率、样品发放准确率等。其次,相对信息的整合中统计的各种信息既相互关联,又存在一定差异,在统计某方面的信息时,需将统计范围缩小,并且与之关联的信息也要统计,然后再分析统计结果。比如,统计样品未接收数目,应按照样品采集数量、制备数量、制备流转型、样品已接收数量 4 个方面统计进行综合式探究;再比如样品未编码数量,应按照样品已接收数目、送样单位

(上接第 164 页)

activated carbon adsorption process[J].Journal of Hazardous Materials, 2009, 117: 54-60.

[5] 宋燕杰,彭永臻,刘壮,等.生物综合工艺处理垃圾渗滤液的研究进展[J].水处理技术,2011,37(4):9-13.

[6] 聂发辉,李文婷,刘占孟,等.垃圾渗滤液处理技术的研究进展[J].华东交通大学学报,2013,30(2):21-27.

(上接第 166 页)

研究进展[J].化学与生物工程,2015(4):5-11.

[14] 邓红侠,杨亚莉,李珍,等.不同条件下皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗修复[J].环境科学,2015,36(4):1445-1452.

[15] THENG B K G. Interactions between clays and organic matter and their impact on sorption and availability of organic compounds in soil environments[C]/18th World Congress of Soil Science. Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2006: 52: 2.5B.

未送样品数目 2 个方面进行统计。单元化统计加之与之关联信息的综合式探究,才能保证对样品流转工作的准确判断。最后,变量统计信息整合,在流转过程中,为了提高样品流转的通畅性,在各种信息的平均数、总数等原始数据信息的基础上,适当预留统计信息调整空间。

6.4 数据分析法

数据分析法主要应用在对问题相关性因素的分析上,比如样品流转管理费用与样品流转型相关性分析。样品流转管理费用与送样单位送样时间(期限)、样品接收错误率、编码错误率等导致工作人员闲置存在一定的关系。因此,利用数据分析将相关联的信息归纳在一张表上,并找出其关联性,可实现样品流转的清晰化管理。但是,数据分析时应注重收集数据的标准性(如哪些费用是样品管理费用、什么情况属于工作人员闲置),才能确保相关性分析的准确性。

6.5 多种统计方法的综合应用

为了精准实现样品流转,往往需要综合应用多种统计方法,比如应用序列号法对样品进行编码,当发现编码不正确时,可以通过对比法逐一排查。同时,在样品管理过程中通过统计信息整合法对样品流转的工作进行预安排,以保证样品准确无误的流转。

7 结语

农用地土壤污染状况详查的样品流转是一项复杂、工作量大而琐碎的工程。应用统计方法是为了保证样品准确无误地流转,其中序列号法主要应用在样品接收、编码等方面,对比法主要应用在问题的查找方面,统计信息整合法主要应用在对流转管理工作的预安排上,数据分析法主要应用在对问题的分析与处理方面;同时也需要结合相关表格进行综合式探究,形成较为完善的体系分析方法,以实现样品高效准确流转。

8 参考文献

- [1] 国务院关于印发促进大数据发展行动纲要的通知:国发[2015]50号 [A/OL].(2015-08-31)[2018-12-13].http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-09/05/content_10137.htm.
- [2] 本报讯.五部委部署全国土壤污染状况详查[J].中国农资,2017(31):1.
- [3] 苏东水.产业经济学[M].北京:高等教育出版社,2010.
- [4] 曹玲玲.统计学[M].北京:中国石化出版社,2015:25-30.
- [5] 陈家鼎,孙山泽,李东风.数理统计学讲义[M].北京:高等教育出版社,1993:22-24.
- [6] 李贤平.概率论基础[M].2版.北京:高等教育出版社,1997.
- [7] 对比分析法[EB/OL].(2018-06-30)[2018-12-13].<https://wenku.baidu.com/view/ee7c317002768e9951e73871.html?from=search>.
- [7] 孙宏亮.电化学处理垃圾渗滤液的研究[D].西安:长安大学,2008.
- [8] 张微晟.高级氧化技术处理垃圾渗滤液的研究进展[J].四川环境,2005,24(5):72-78.
- [9] 岳秀.垃圾渗滤液的预处理方法及其机理研究[D].长沙:湖南大学,2011.
- [10] OHLINGER K N, YOUNG T M, SCHROEDER E D. Predicting struvite formation indigestion[J]. Wat Res, 1998, 32: 3607-3614.
- [16] MENG F, YUAN G, WEI J, et al. Leonardite-derived humic substances are great adsorbents for cadmium[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24: 23006.
- [17] MAO X, JIANG R, XIAO W, et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 419-435.
- [18] 黄细花,卫泽斌,郭晓方,等.套种和化学淋洗联合技术修复重金属污染土壤[J].环境科学,2010,31(12):3067-3074.