

土壤重金属镉污染现状、危害及治理措施

綦 峥*, 齐 越, 杨 红, 张铁林, 凌 娜

(哈尔滨商业大学药物工程技术研究中心, 哈尔滨 150076)

摘 要: 镉是农田土壤污染中最常见的金属元素, 也是一种剧毒金属, 对食品安全乃至人类健康都构成了极大的威胁。不同的自然和人为因素是造成镉污染的主要原因, 使得镉污染物最终在土壤中汇集, 由于镉的微生物或化学损失极小, 所以它能在土壤中长期存在, 从而进入食物链。土壤是构成生态系统的基本环境要素, 是人类生存和发展的重要物质基础。土壤中镉污染是一个普遍存在的环境问题, 严重威胁着土壤资源的可持续利用和粮食的安全种植。本文通过对国内外土壤中镉的污染现状、污染来源以及对人类健康危害进行分析, 综述了物理、化学、生物修复以及综合治理措施。最后针对珍贵的黑土资源中镉污染现状、危害及治理措施进行展望。拟为减少重金属镉污染造成的土壤污染, 恢复受污染土壤的生态功能提供依据。

关键词: 土壤污染; 重金属镉; 污染现状; 治理措施

Status, harm and treatment measures of heavy metal cadmium pollution in soil

QI Zheng*, QI Yue, YANG Hong, ZHANG Tie-Lin, LING Na

(Engineering Research Center for Medicine, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

ABSTRACT: Cadmium is the most comment element in farmland soil pollution and also a highly toxic metal, which poses a great threat to the food safety and human health. Kinds of natural and manufactured acts are the main causes of Cadmium pollution, which leads to the accumulation of Cadmium pollutants in the soil. Due to the minimal microbial or chemical loss of Cadmium, it can persist in soil for a long time and into food chains. Soil is the basic environmental elements constituting ecosystem, and the important material basis of human being surviving and developing. Cadmium contaminated soil is a widespread environmental issue, which greatly threatens the sustainable use of soil resources and the safe cultivation of grain. This paper discussed the present situation of cadmium pollution in soil at home and abroad, pollution sources and the harm to human health, summarized the physical, chemical, bioremediation and comprehensive treatment measures, and prospected status, harm and treatment of heavy metal cadmium pollution in black soil (mollisol), in order to provide a basis for reducing the harm of heavy metal cadmium polluted soil and restoring the ecological function of polluted soil.

KEY WORDS: soil pollution; heavy metal cadmium; pollution status; control strategies

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702368)、黑龙江省自然科学基金项目(LH2019D007, C2018037)、哈尔滨商业大学校级科研项目(18XN066)

Fund: Supported by the National Science Foundation of China (41702368), Heilongjiang Province Natural Science Foundation(LH2019D007, C2018037), Harbin University of Commerce Foundation (18XN066)

***通讯作者:** 綦峥, 博士, 副研究员, 主要研究方向为环境科学与工程。E-mail: 18645039597@163.com

***Corresponding author:** QI Zheng, Ph.D, Associate Professor, Harbin University of Commerce, Engineering Research Center for Medicine, Harbin 150076, China. E-mail: 18645039597@163.com

1 引 言

镉(Cd)是一种高度致癌的金属,即使在低浓度下也能引起毒性反应。高浓度的 Cd 对土壤生物有毒害作用,容易转化为营养覆盖,最终进入食物链^[1]。长期摄取高剂量的 Cd 会导致严重的健康问题^[2]。例如,Cd 可以降低植物的硝酸还原酶的活性从而导致结瘤固氮和初级氨同化的减少^[3]。而人类通过摄入受 Cd 污染的食物过多会对包括肺和肝脏在内的重要器官造成严重损害,还会导致癌症和其他致命的健康疾病^[4]。在各种人类饮食中,稻米是一般非吸烟人群饮食中 Cd 摄入量的最大贡献者^[5],与美国和欧洲国家相比,以大米为主食的人群(通常在亚洲国家)的膳食 Cd 摄入量更高^[6]。水稻作为全球近一半人口的主食,其生物可利用锌和铁的含量相对较低,这可能导致人体对 Cd 的吸收效率高于其他食物^[7]。因此,Cd 对水稻土壤的污染,导致 Cd 污染水稻谷物的生产,对全球食物链构成了广泛的风险。

土壤是金属的主要储藏地,是阻止金属进入我们食物链的屏障,从而保护它免受有毒物质的影响。然而,土壤超载导致重金属进入食物链^[8]。受矿物、有机肥料、杀虫剂、废物处理和工业污染的影响,土壤的理化性质改变,造成了不同程度的污染。全球约 $2.35 \times 10^{12} \text{ m}^2$ 的农田土壤被痕量元素污染^[9],我国约 $2.786 \times 10^9 \text{ m}^2$ 的农业土壤被 Cd 污染^[10]。除了自然资源外,人为活动正在更迅速、更强烈地改变土壤的功能和性质^[11]。人为来源占环境中大于 90% Cd 的释放。2009 年 Cd 的总排放量约为 743.77 吨,其中工业过程和燃烧源的排放量分别约为 56.6%和 43.4%^[12]。英国地质调查局报告称,2015 年全球 Cd 总产量为 24900 吨。而美国地质调查局 2017 记录的 2016 年不包括美国在内的 Cd 产量高达 23000 吨。这些数据调查引起了人们对食品安全和相关健康风险的广泛关注。

本文对国内外土壤镉的污染现状、污染来源以及对人类健康的危害进行分析,在此基础上综述了物理、化学、生物修复以及综合治理措施,为未来我国特色黑土地带重金属 Cd 的精准修复提供理论参考依据。

2 土壤中重金属镉的污染现状

由于人口爆炸、工业快速发展、污染控制和环境修复资金匮乏,土壤污染已成为世界性的严重问题^[13]。在我国,超过 11 个省和 25 个区都存在土壤中 Cd 的富集^[14]。受多种重金属污染的农业土壤约占农作物种植面积的 16.7%,其中 40%以上的土壤被 Cd 污染^[15],从而导致受 Cd 污染的谷类作物高达 $1.46 \times 10^8 \text{ kg}$ ^[16]。Kumar 等^[17]收集了 1991~2018 年印度重金属污染土壤的数据,所有土壤类型的平均 Cd 值都超过了限量值, Cd 的潜在生态风险值和修

正后的潜在生态风险值均大于 320,反映出较高的生态风险。Essien 等^[18]对尼日利亚乌约市城市固体废物污染土壤中重金属浓度进行了分析,发现 Cd 具有最高的潜在生态风险。研究表明,汽车排放的重金属在路边土壤中的浓度会对环境造成长期的破坏。De 等^[19]评估了澳大利亚交通特征(交通密度、道路年龄、车速)与路边土壤重金属的关系,发现存在多年的金属(如 Cd、Cu、Pb、Zn)在中老年道路中含量较高,这证实了在路边土壤中存在显著的金属沉积和土壤金属滞留的风险。Gorospe^[20]分析了美国旧金山 91 个菜园土壤样本中的 16 种不同的重金属,结果显示大多数(>75%)的花园重金属含量超过加州人体健康筛查水平,其中 Cd 最高,可达 84%。

我国土壤污染形势已十分严峻,2010 年我国 1/5 的耕地受到重金属污染,特别是湖南、江西等长江以南地带。2011 年,国家农业部对湖北、湖南、江西、四川四省重点污染区的 88 个县 237.2 万亩水稻田调查,超标率高达 67.8%,其中 Cd 污染最突出。2005~2013 年,我国开展了首次全国土壤污染状况调查,总体情况不容乐观,2014 年公布土壤重金属污染总的超标率为 16.1%,表 1 是我国土壤重金属污染超标情况,其中 Cd 点位超标率位居榜首。从不同的土地利用类型来看,Cd 分别是耕地的首要污染物,林地、草地以及未利用地的第二污染物^[21],可见,土壤中重金属 Cd 的治理迫在眉睫。

表 1 我国土壤重金属污染情况
Table 1 The situation of trace metal pollution in soil of China

污染物 类型	点位超标率 /%	不同程度污染点位比例/%			
		轻微	轻度	中度	重度
镉 Cd	7.0	5.2	0.8	0.5	0.5
汞 Hg	1.6	1.2	0.2	0.1	0.1
砷 As	2.7	2.0	0.4	0.2	0.1
铜 Cu	2.1	1.6	0.3	0.15	0.05
铅 Pb	1.5	1.1	0.2	0.1	0.1
铬 Cr	1.1	0.9	0.15	0.04	0.01
锌 Zn	0.9	0.75	0.08	0.05	0.02
镍 Ni	4.8	3.9	0.5	0.3	0.1

Huang 等^[22]对比了我国 2005~2017 年发表的 336 篇文章,发现 8 种重金属(Cd、Cr、Hg、Pb、As、Cu、Zn、Ni)与背景值相比,Cd 和 Hg 的含量有所增加,而其它 6 种元素的含量没有明显的积累。Yang 等^[23]分析了我国 402 个工业用地和 1041 个农业用地土壤中重金属的含量,根据评价结果,确定 Cd、Pb 和 As 为优先控制的重金属。为解决土壤污染问题,国务院于 2016 年发布了《土壤污染防治行动计划》。该行动计划为各级政府建立了减少污染和修复现有

污染场址的政策框架。总体目标是到 2030 年 95%的受污染农业土壤可以安全利用。在此背景下,全国人大制定了《土壤污染防治法》,并于 2019 年 1 月 1 日起正式实施。

3 土壤中重金属镉的来源

土壤中 Cd 的富集来自自然和人为两方面^[24]。地质风化是土壤中 Cd 的主要自然来源^[25], Cd 自然存在于地壳中,主要与硫化锌矿石有关^[26]。土壤中 Cd 的人为来源多种多样,污染主要来自农业、采矿和冶炼工业排放的废水、废气和固体废物以及大气沉积^[27,28]。城市土壤主要受工业过程和车辆排放的 Cd 污染^[29],大多来自于镍镉电镀、镍镉合金的生产。污泥中也含有相当数量的 Cd。例如:在纺织厂污泥中,氧化性和残留部分 Cd 平均为 3.72 mg·kg⁻¹^[30]。对沙尘的来源分析结果表明,长沙市春季 PM_{2.5} 的金属主要来源于汽车尾气排放、燃料燃烧、粉尘再悬浮等。根据物种形成分析,PM_{2.5} 中近 50%的 Cd 以可溶性和可还原组分积累^[31]。然而,大部分 Cd 对土壤的输入是通过农业活动,包括污水灌溉、城市污水污泥和垃圾的随机处理,以及磷和有机肥料的施用。

4 土壤中重金属镉对人类健康的危害

从土壤剖面中提取 Cd 是一个非常缓慢的过程,表层

的 Cd 含量很高,甚至达到有毒水平^[32]。因此,植物从受污染的土壤中吸收 Cd 可能通过食物链对人类健康造成严重的威胁。

食用受污染地区种植的粮食作物是造成人类 Cd 中毒的主要途径。Cd 对人体的毒性作用较强,尤其是对肝脏、胎盘^[33]、肾脏、肺、大脑和骨骼^[34]的危害较大。长期暴露于 Cd 及其复合物导致 Cd 在肾脏中积累,如果器官浓度超过临界阈值,肾小管细胞受损,肾功能也会受到影响。日本“痛痛病”的主要原因就是当地居民从受污染地区种植的水稻中摄取 Cd,影响维生素 D 的代谢,扰乱体内钙的平衡,导致骨骼内矿物质含量的减少,从而引发骨质疏松症和骨软化症。

5 土壤中重金属镉的修复措施

根据 Cd 富集土壤的现状,可采用多种技术(物理修复;化学修复;生物修复;联合修复)降低土壤 Cd 含量,以达到国家标准,或降低土壤不稳定 Cd 组分,见图 1。

5.1 物理修复

土壤置换是指用非污染土壤替代或部分替代污染土壤,目的是稀释土壤中的重金属含量,增加土壤环境容量,从而达到修复土壤的目的^[35]。该方法适用于面积小的污染土壤。此外,更换后的土壤应进行有效的处理,否则会导

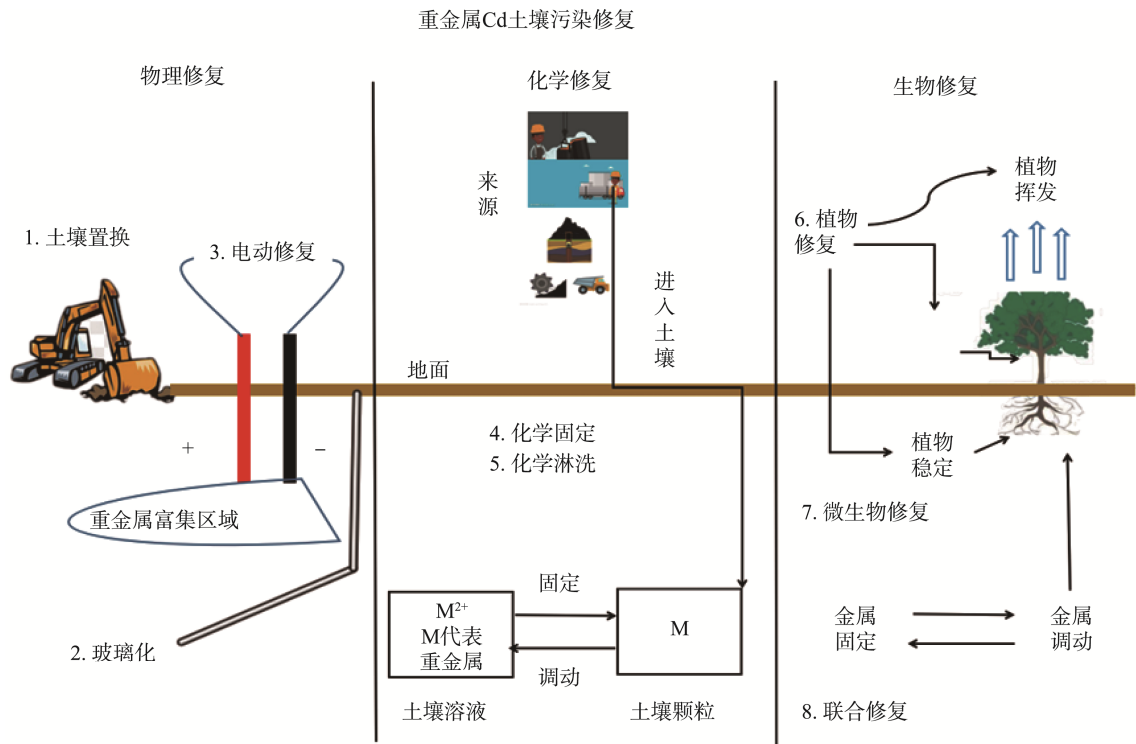


图 1 土壤中 Cd 的修复措施
Fig.1 Remediation technologies used for soil contaminated with Cd

致第2次污染。土壤置换还可以通过铲土和新土壤导入来进行。在铲土过程中,通过深挖污染部位,将污染物扩散到深部部位,达到稀释和自然降解的目的。新土壤导入是在污染土壤中添加洁净土壤,增加的土壤覆盖在表层或混合使金属浓度降低。土壤置换可以有效地隔离土壤和生态系统,从而降低对环境的影响^[36]。Douay 等^[37]在法国北部 Metaleurop Nord 冶炼厂附近的3个厨房花园中进行了土壤置换修复工程,土壤表层的Cd浓度高达 $24\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在这项研究中,他们为每个花园划定了约 $50\sim 100\text{ m}^2$ 的面积,清除了受污染的土壤,并用当地非污染的土壤取而代之。在土壤置换后,蔬菜的种植(2003~2005年)Cd水平从 $26.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $2.97\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,表明蔬菜和土壤质量有明显改善。但该技术作业大成本高,多适用于土壤面积小、污染严重的浅层土壤。

玻璃化是一种利用热量将污染土壤转化为玻璃状固体的热修复技术,它能在原子水平上把各种各样的有毒物质结合成玻璃基质,而且通常能显著减少废物量。该技术自1980年以来一直在开发和测试中。玻璃化可以应用于大多数被重金属污染的土壤,主要有3种类型:电气玻璃化、热玻璃化和等离子玻璃化。Abramovitch 等^[38]利用微波能量对土壤中有毒金属离子污染进行原位修复,在土壤被部分玻璃化的过程中,用35%的热($70\text{ }^{\circ}\text{C}$)硝酸萃取4.5 h,结果表明: Cd、Mn、Cr(III)可被完全固定,使其几乎可以释放,要么就地销毁,要么挥发并被截留。然而,干燥的土壤可能不能提供足够的导电性使其玻璃化。在某些情况下,玻璃化材料与粘土、土或砂等添加剂混合,制备出具有一定特性的产品,这可能会提高该技术的有效性。Wang 等^[39]研究了一种新型的微波-辅助 Fe/ATP 体系,用来稳定/固化土壤中的 Cd。毒性特性浸出试验表明,添加 Fe/ATP 后,土壤中 Cd 的稳定率 80%,而在微波-辅助 Fe/ATP 体系中, Cd 的稳定效率达到 99.3%。此外,与 Fe/ATP 体系相比,在微波-辅助性 Fe/ATP 体系中, Cd 的长期稳定效率(180 天固化)提高了约 2 倍。研究表明,部分 Fe/ATP 表面稳定的 Cd 在微波辐照下转化为铁氧体或包裹在玻璃化过程中。在微波激发下, Fe/ATP 表面的热点效应增强了 Cd 的稳定性。此外,高碱度土壤可能不是电流的良好导体。因此,玻璃化只能在低碱度湿土条件下进行。该技术可用于小型重金属污染场地的修复,在野外条件下或大规模使用时,这种技术可能非常昂贵。总的来说,玻璃化是不稳定的,经过处理的土壤不再能够支持农业用途。

电动修复是一种新型且经济有效的土壤重金属修复方法。当插在地下的电极施加低密度直流电时,受污染土壤溶液相中的阳离子在电场的引力作用下迁移到阴极,而阴离子则迁移到阳极,然后通过电镀、沉淀、溶液抽吸或离子交换树脂络合等多种物理化学方法去除聚积在电极上的金属污染物^[8]。此外,还可结合其他方法对重金属进行

去除,如电动—微生物联合修复、电动—化学联合修复、电动—氧化还原联合修复、电动—植物联合修复等^[26]。然而,当溶液中重金属的浓度低于吸附能力时,通常需要化学添加剂来帮助吸附金属^[40]。此外,还需要更高的能量消耗来促进低浓度金属离子的运输。例如, Suzuki 等^[41]报道了通过添加乙二胺二酸酯可以提高 Pb 和 Cd 的修复效率。电动修复方法是一种经济有效的方法,具有不扰动土层、操作简便、修复效率高等优点^[42]。然而,直接电动修复的主要限制因素是土壤 pH 值的变化,改进的方法主要有在阴极和阳极中加入缓冲液控制 pH 值、利用离子交换膜控制 pH 值、加入络合剂改善迁移等。另一方面,该技术改变了土壤的理化性质,对不同污染物的选择性较低,在土壤酸化方面具有较高的生态风险,既费时又费钱。例如, Liu 等^[43]开发了一种电动修复技术来去除红壤中的 Cd。负极电位和酸性土壤 pH 值(<6.0)使 Cd^{2+} 在红壤中具有较高的迁移率,室内模拟实验中 Cd^{2+} 的去除率约为 79.2%,但每立方米土壤计算电力消耗约 6.56 美元。

5.2 化学修复

化学固定是在污染土壤中加入试剂或材料,与重金属结合形成不溶性或难以移动的低毒性物质,从而减少重金属向水、植物等环境介质的迁移,实现土壤的修复^[44]。该领域最常用的改性剂包括粘土矿物、磷酸盐化合物、石灰材料、有机堆肥、金属氧化物和生物炭等。膨润土已被有效地应用于 Cd 污染土壤的修复^[45]。律琳琳等^[46]研究了钠基膨润土对 Cd 污染土壤的修复效果。结果表明,添加量分别为 20、30、50、 $40\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Cd 浓度较对照分别降低 21.4%、27.6%、27.2%、32.3%。在过去的十年中,磷酸盐化合物在固定重金属方面的大规模应用获得了越来越大的发展势头。Qayyum 等^[47]报道,在 Cd 污染的田间施用磷酸一铵和石膏显著增强了土壤中 Cd 的固定化作用,降低了土壤中 Cd 的生物利用度,提高了小麦的生长和产量,降低了秸秆和谷物中 Cd 的积累。化学固定是一种有效的、经济的方法,既适合原位修复又适合非原位修复的土壤修复技术。由于固定块的完整性会受到自然风化和不受控制的机械扰动的影响,因此需要定期监测和评估化学固定效果。有关固化剂的地球化学过程的变化可能导致土壤中金属的再活化,从而增加作物的吸收风险。此外,固化剂的使用会在一定程度上改变土壤结构,对土壤中的微生物产生影响。因此,需要进行大规模和长期的现场试验来验证稳定固化修复的稳定性,这是固定化技术融入现场修复实践的前提。

化学淋洗是指利用多种试剂或萃取剂从土壤基质中浸出重金属的过程。通常,受污染的土壤会被挖出来,并根据金属和土壤的类型与合适的萃取剂溶液混合一定时间。萃取剂可以通过沉淀、离子交换、螯合或吸附,

将土壤中的重金属转移到液相中,然后从渗滤液中分离出来^[48]。经过处理的土壤,经管理许可,然后被回填到原来的场地。化学淋洗被认为是一种很有前景的 Cd 富集土壤的修复方法。乙二胺四乙酸对多种重金属具有较强的螯合能力,是目前报道最多的螯合剂^[49]。Hu 等^[50]评估了乙二胺四乙酸对土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的去除效果,Cd、Cu、Pb、Zn 的去除率分别为 80%、69%、73%、62%。Makino 等^[51]提出了一种结合现场废水处理的新型土壤清洗方法,研究表明:FeCl₃ 对受 Cd 污染的水稻土壤具有较好的洗土效果。Hong 等^[52]对皂素对重金属污染土壤的修复效果进行了评价,结果表明: Cd 的去除率高达 90%~100%。同样,不同螯合剂的联合使用也提高了重金属的洗涤效率,尤其是对多金属污染的土壤^[53]。例如,Wei 等^[54]使用不止一种洗涤螯合剂对重金属污染土壤进行顺序萃取或洗涤,其中 As 的去除率提高了 41.9%,对 Cd 的去除率提高了 89.6%。同样的,姚瑶等^[55]采用 3 种淋洗剂对污染土壤 Cd、Pb、Zn 进行修复,最终显示衣康酸-丙烯酸共聚物是最适合修复 Cd、Pb、Zn 复合污染土壤的淋洗剂。化学淋洗具有效益快、选择性高、操作灵活、修复性能稳定、提取试剂方便等优点。然而处理后的土壤由于理化性质的改变,养分和土壤有机质的流失,可能不适合植被恢复;再者经处理的土壤中含有化学制剂,可能会造成潜在的不良影响;同时天然萃取剂的获取途径较少,高效萃取剂的价格难以承受,因此,开发低成本和绿色冲洗萃取剂将有助于解决这些问题。

5.3 生物修复

生物修复是修复和重建受污染土壤自然条件的最环保措施之一。它利用自然的或基因工程的微生物或植物,从土壤中去除重金属,改善土壤质量和恢复土壤功能^[56]。虽然它可能需要很长的修复时间,但通常是相当经济有效和非侵入性的,并可用于增强自然衰减过程。

植物修复是利用特定的植物修复或吸附污染物,去除土壤中的污染物或减少其对环境的影响,从而修复和恢复受污染土壤的技术。一般包括植物稳定、植物挥发和植物吸取三种主要类型。对于富 Cd 土壤一般采用植物吸取。植物吸取又称植物积累、植物吸收或植物平衡,利用植物对重金属的耐受性和富集能力进行吸附,然后转移、贮存在地上部分。在植物吸取过程中,重金属从土壤转移到植物生物量。与土壤相比,植物生物量比较容易循环、处理或氧化。能吸取土壤中 Cd 的植物有很多,例如:蓖麻子是大戟科 C₃ 植物,对 Cd 污染土壤具有很大的植物修复潜力^[57]。Yang 等^[58]通过田间试验表明,水溶性壳聚糖的加入进一步提高了紫茎泽兰和红茎泽兰对 Cd 和 Pb 的吸收。Cay 等^[59]报道了乙二胺四乙酸螯合剂增强了生长在土耳其黑海地区天然植被中的金银花、玫瑰红、大丽花和丹参等 4 种观赏植物对 Cd 的植物吸取作用。植物吸取可成功将污

染土壤净化到符合环境法规的水平,其成本低于使用其他可选技术或不采取行动的成本。然而,植物吸取适用于低~中度金属污染的场所,因为大多数植物物种无法在严重污染的场所生长^[60]。

微生物修复是一种从污染地区去除和回收重金属离子的创新技术,包括利用活生物体、藻类、细菌、真菌的活性,将重金属污染物减少或回收成危害较小的形式。微生物不能降解和破坏重金属,但可以通过改变重金属的理化性质来影响重金属的迁移和转化。修复机制包括细胞外络合、沉淀、氧化还原反应和细胞内积累。Joner 等^[61]对 52 天后的根和芽进行 ¹⁰⁹Cd 的生长期分析,结果表明:菌根对菌丝间的 Cd 吸收高于非菌根植物,分别添加 1、10 和 100 mg·kg⁻¹ 水平 Cd 时,菌根对 Cd 的吸收分别为 96%、127%和 131%。菌根植物中 Cd 含量增加的大部分被隔离在根部。说明,丛枝菌根真菌的根外菌丝能将 Cd 从土壤中转移到植物体内,但真菌的固定化限制了 Cd 从真菌向植物的转移。典型的微生物修复技术包括生物吸附、生物沉淀、生物浸出、生物转化和生物挥发。其中以生物浸出最具有一定的应用潜力。Hao 等^[62]采用混合营养性嗜酸菌进行两步生物浸出,结果表明:总 Cd 的去除率达到 34%,可用 Cd 的去除率高达 87%,显著高于对照、酸对照。同时通过盆栽试验,研究了 4 种处理土壤中水菠菜对 Cd 的吸收性能。值得注意的是,与对照相比,混合营养性嗜酸菌使植株中 Cd 的浓度增加了 78%。微生物修复被认为是一种安全、简便、有效的技术,具有能耗低、运行成本低、无环境和健康危害、可回收重金属等优点。然而,微生物修复容易受到温度、氧气、水分、pH 值等因素的影响,如一些微生物只能降解特殊的污染物,微生物或酵素可能引起第 2 次污染等。

5.4 综合修复

对应 Cd 富集土壤的修复,综合修复技术可能比单独的方法效果更好。最常用的复合修复方案包括复合生物修复、物理化学复合修复以及物理、化学和生物复合修复。如前所述,植物吸取通常受到低金属利用率、吸收和易位以及生物量的限制。与螯合剂辅助植物吸取一样,动物辅助微生物提取重金属也是一种很有前景的污染土壤修复方法。成杰民等^[63]报道了蚯蚓和菌根在种植的黑化土壤系统中 Cd 迁移方面的相互作用。他们发现蚯蚓的存在促进了黑麦草根系中 Cd 的积累,而菌根促进了 Cd 从地下生物量向地上组织的转移。这一观察结果的一个可能原因是蚯蚓的出现增加了菌根的定植率,有利于 Cd 有效组分的转移和黑麦草的吸收,说明蚯蚓和菌根在富 Cd 土壤修复中具有协同作用。李明等^[64]在淋洗修复的基础上加入 3%玉米秸秆炭稳定化 15 天后,发现土壤中有效态 Cd 含量从 8.13 mg·kg⁻¹ 下降到 0.42 mg·kg⁻¹。周建强等^[65]采用植物仿生与化学淋洗技术相结合对重金属 Cd

污染的工业场地修复, 3 块实验田 Cd 的含量显著降低。因此与单一修复相比, 综合修复具有时空尺度上不同技术衔接的优势, 提高了整治效率, 缩短了整治周期。例如, 化学淋洗、稳定和植物修复相结合可以同时降低土壤总 Cd 和易流失 Cd 含量^[66]。Tang 等^[14]通过比较不同富 Cd 农田土壤修复技术, 提出了一种集化学淋洗、固化稳定、植物修复和田间管理等优点于一体的生态修复技术。这一技术可以将土壤处理的挑战转移到水处理上, 从而大大提高了修复效率, 缩短了修复时间。此外, 所提出的生态修复和水力修复方法与我国土壤 Cd 污染修复的实际选择相吻合, 对正常作物种植过程的影响可以忽略不计, 具有较大的应用潜力。

5.5 修复技术的选择和适用性比较

对富 Cd 土壤的修复治理, 技术的选择尤为重要, 表 2 对修复技术的选择和适用性进行了比较。可以看出, 不同治理技术的适用和选择取决于富 Cd 土壤的面积、污染物 Cd 的含量、治理的时间等多种因素。物理修复方法一般适用于小规模污染场地, 但由于其破坏性和土壤肥力的丧失, 一般不适用于农业地区。而化学和生物修复方法可以应用于大面积的污染区域如我国特色北方黑土地带的农田, 因为它们的破坏性较小。

6 结 论

土壤重金属污染是一个世界性的问题, 必须采取有效的治理措施。许多修复技术被用于受污染的场址进行有效的修复。本文就物理修复、化学修复、生物修复等方面就行了阐述, 但大部分的整治研究都是基于室内试验和中试规模的试验。对于污染严重的土壤, 我国目前根据不同的污染情况, 采取因地制宜的修复措施, 但由于污染土壤面积广泛, 污染源成分复杂, 目前土壤修复工作仍然面临巨大的难题。综合整治方法可以克服单一技术的局限性, 但需要复杂的作业条件。随着技术的不断发展, 人们普遍认为所采用的方法不仅应在减少污染物的数量、生物利用度和毒性方面, 对自然环境或当地生态系统造成的干扰也应尽可能小。因此, 在继续利用的同时进行土壤修复, 各修复技术联合是目前最实用的富 Cd 金属土壤的最佳选择。

中国东北黑土带是世界珍贵的四大黑土资源之一, 因其富含有机质潜在肥力高而著称。东北黑土带垦殖率高达 70%以上, 成为我国最大商品粮基地的核心区域。在土壤历史使用为盐碱地的黑土上, 还坐落着很多大型的畜牧场, 为中国的奶源基地。未来对中国东北带的重金属 Cd 污染状况分析, 以及修复措施的研究, 可为 Cd 污染进入食物链提供有效屏障。

表 2 富 Cd 土壤的不同治理方法的比较
Table 2 Comparison of different treatment methods for soil contaminated with Cd

技术	过程	优点	缺点	适用性	接受程度	时间要求
物理修复						
土壤置换	非污染土壤代替污染土壤	有效隔离污染部位, 重度污染效果更好	作业大 成本高 产生危险废物	规模小的 长期修复	可接受	相对非常短
玻璃化	高温呈玻璃状态 降低生物利用度	操作简单 使用方便	能源需求高 成本高	规模小的 长期修复	可接受	相对非常短
电动修复	电泳或直流电压使 Cd 迁移	经济有效 修复率高	土壤渗透性低需 控制 pH	规模小的 长期修复	可接受	相对非常短
化学修复						
化学固定	固定化降低污染物 迁移率吸附形成稳定配合物	使用范围广 成本低	实时性需永久监 控	中小规模的 短期修复	可接受但取决于土 壤类型	短期到中期
化学淋洗	萃取剂去除污染物 形成稳定流动的络合物	选择性高 符合特定标准 操作灵活	引发环保问题 有效性受多种因 素影响	规模小的 可能的长期修复	可接受但取决于土 壤类型和萃取剂	短期到中期
生物修复						
植物吸取	超积累植物从土壤 中吸收、转移和浓 缩污染物到地上可 收割的植物部分	经济 环保 破坏性少	有效性取决于植 物的耐受性及生 长条件等	大规模的 长期修复	公众接受度最高	非常长
微生物修复	微生物将污染物减 少或回收成危害较 小的形式	安全简便 经济 环保	受微生物和土壤 类型的限制	大规模的 长期修复	公众接受度非常高	非常长

参考文献

- [1] Li YS, Tang H, Hu YX, *et al.* Enrofloxacin at environmentally relevant concentrations enhances uptake and toxicity of cadmium in the earthworm *Eisenia fetida* in farm soils [J]. *J Hazard Mater*, 2016, 308: 312–320.
- [2] Zhang WL, Du Y, Zhai MM, *et al.* Cadmium exposure and its health effects: A 19-year follow-up study of a polluted area in China [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 470–471: 224–228.
- [3] Gratão PL, Monteiro CC, Tezotto T, *et al.* Cadmium stress antioxidant responses and root-to-shoot communication in grafted tomato plants [J]. *Biometals*, 2015, 28(5): 803–816.
- [4] Moynihan M, Peterson KE, Cantoral A, *et al.* Dietary predictors of urinary cadmium among pregnant women and children [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 575: 1255–1262.
- [5] Song Y, Wang YBA, Mao WF, *et al.* Dietary cadmium exposure assessment among the Chinese population [J]. *PLoS One*, 2017, 12(5): 1–12.
- [6] Wang P, Chen HP, Kopittke PM, *et al.* Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety [J]. *Environ Pollut*, 2019, 249: 1038–1048.
- [7] Chaney RL. How does contamination of rice soils with Cd and Zn cause high incidence of human Cd disease in subsistence rice farmers [J]. *Curr Pollut Rep*, 2015, 1(1): 13–22.
- [8] Liu LW, Li W, Song WP, *et al.* Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 633: 206–219.
- [9] Bermudez GMA, Jasan R, Plá R, *et al.* Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: Their relationship with topsoil and wheat element composition [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 213–214: 447–456.
- [10] Frišták V, Pipiška M, Lesný J, *et al.* Utilization of biochar sorbents for Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Cu^{2+} ions separation from aqueous solutions: comparative study [J]. *Environ Monit Assess*, 2015, 187(1): 4093.
- [11] Hamid Y, Tang L, Sohail MI, *et al.* An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 660: 80–96.
- [12] Cheng K, Tian HZ, Zhao D, *et al.* Atmospheric emission inventory of cadmium from anthropogenic sources [J]. *Int J Environ Sci Te*, 2014, 11(3): 605–616.
- [13] Yılmaz N. Middle infrared stabilization of individual rice bran milling fractions [J]. *Food Chem*, 2016, 190: 179–185.
- [14] Tang X, Li Q, Wu M, *et al.* Review of remediation practices regarding cadmium-enriched farmland soil with particular reference to China [J]. *J Environ Manag*, 2016, 181: 646–662.
- [15] Li JR, Xu YM. Immobilization remediation of Cd-polluted soil with different water condition [J]. *J Environ Manag*, 2017, 193: 607–612.
- [16] Song WE, Chen SB, Liu JF, *et al.* Variation of Cd concentration in various rice cultivars and derivation of cadmium toxicity thresholds for paddy soil by species-sensitivity distribution [J]. *J Integr Agric*, 2015, 14(9): 1845–1854.
- [17] Kumar V, Sharma A, Kaur P, *et al.* Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: A state-of-the-art [J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 449–462.
- [18] Essien JP, Inam ED, Ikpe DI, *et al.* Ecotoxicological status and risk assessment of heavy metals in municipal solid wastes dumpsite impacted soil in Nigeria [J]. *Environ Nanotechnol, Monitor Manag*, 2019, 11: 100215.
- [19] De SS, Ball AS, Huynh T, *et al.* Metal accumulation in roadside soil in Melbourne, Australia: Effect of road age, traffic density and vehicular speed [J]. *Environ Pollut*, 2016, 208: 102–109.
- [20] Gorospe J. Growing greens and soiled soil: Trends in heavy metal contamination in vegetable gardens of San Francisco [D]. America: San José State University, 2012.
- [21] 国土资源部, 环境保护部. 全国土壤污染状况调查公报[Z]. 2014. Ministry of Land and Resources, Environmental Protection Department. The report on the national general survey of soil contamination [Z]. 2014.
- [22] Huang Y, Wang LY, Wang WJ, *et al.* Current status of agricultural soil pollution by heavy metals in China: A meta-analysis [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 651: 3034–3042.
- [23] Yang QQ, Li ZY, Lu XN, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 642: 690–700.
- [24] Pan LB, Ma J, Wang XL, *et al.* Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi province, China: Levels, sources and spatial distribution [J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 248–254.
- [25] Khanam R, Kumar A, Nayak AK, *et al.* Metal(loid)s (As, Hg, Se, Pb and Cd) in paddy soil: Bioavailability and potential risk to human health [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 699: 134330.
- [26] Khalid S, Shahid M, Niazi NK, *et al.* A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils [J]. *J Geochem Explor*, 2017, 182: 247–268.
- [27] Nawab J, Khan S, Aamir M, *et al.* Organic amendments impact the availability of heavy metal(loid)s in mine-impacted soil and their phytoremediation by *Penisetum americanum* and *Sorghum bicolor* [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2016, 23(3): 2381–2390.
- [28] Liang XF, Xu Y, Xu YM, *et al.* Two-year stability of immobilization effect of sepiolite on Cd contaminants in paddy soil [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(13): 12922–12931.
- [29] Khan S, Munir S, Sajjad M, *et al.* Urban park soil contamination by potentially harmful elements and human health risk in Peshawar city, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan [J]. *J Geochem Explor*, 2016, 165: 102–110.
- [30] Liang X, Ning XA, Chen GX, *et al.* Concentrations and speciation of heavy metals in sludge from nine textile dyeing plants [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2013, 98: 128–134.
- [31] Zhai YB, Liu XT, Chen HM, *et al.* Source identification and potential ecological risk assessment of heavy metals in $\text{PM}_{2.5}$ from Changsha [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 493: 109–115.
- [32] Hamid Y, Tang L, Yaseen M, *et al.* Comparative efficacy of organic and inorganic amendments for cadmium and lead immobilization in contaminated soil under rice-wheat cropping system [J]. *Chemosphere*, 2018, 214: 259–268.
- [33] Geng HX, Wang L. Cadmium: Toxic effects on placental and embryonic development [J]. *Environ Toxicol Phar*, 2019, 67: 102–107.
- [34] Hajeb P, Sloth JJ, Shakibazadeh S, *et al.* Toxic elements in food: Occurrence, binding, and reduction approaches [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2014, 13(4): 457–472.

- [35] Derakhshan NZ, Jung MC, Kim KH. Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology [J]. Environ Geochem Hlth, 2017, 40(3): 927–953.
- [36] Yao ZT, Li JH, Xie HH, *et al.* Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals [J]. Proced Environ Sci, 2012, 16(4): 722–729.
- [37] Douay F, Roussel H, Pruvot C, *et al.* Assessment of a remediation technique using the replacement of contaminated soils in kitchen gardens nearby a former lead smelter in northern France [J]. Sci Total Environ, 2008, 401(1–3): 29–38.
- [38] Abramovitch RA, Chang QL, Hicks E, *et al.* In situ remediation of soils contaminated with toxic metal ions using microwave energy [J]. Chemosphere, 2003, 53(9): 1077–1085.
- [39] Wang X, Zhong DL, Hou HJ, *et al.* Catalytic degradation of PNP and stabilization/solidification of Cd simultaneously in soil using microwave-assisted Fe-bearing attapulgite [J]. Chem Eng J, 2016, 304: 747–756.
- [40] 丁玲, 吕文英, 姚琨, 等. 电动增强技术修复镉污染土壤及其修复机理 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2554–2559.
- Ding L, Lv WY, Yao K, *et al.* Enhancement technology for electrokinetic remediation of cadmium contaminated soil [J]. Chin J Environ Eng, 2017, 11(4): 2554–2559.
- [41] Suzuki T, Niinae M, Koga T, *et al.* EDDS-enhanced electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated clay soils under neutral pH conditions [J]. Colloid Surf A, 2014, 440: 145–150.
- [42] 李亚林, 刘蕾, 段万超, 等. 电动修复技术对土壤中镉迁移的影响 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(10): 6021–6027.
- Li YL, Liu L, Duan WC, *et al.* Effect of cadmium migration in contaminated soil by electrokinetics remediation [J]. Chin J Environ Eng, 2016, 10(10): 6021–6027.
- [43] Liu YG, Li CF, Zeng GM, *et al.* Removal of cadmium from cadmium-contaminated red soils using electrokinetic soil processing [J]. T Nonferr Metal Soc, 2005, 15(6): 1394–1400.
- [44] Tajudin SAA, Azmi MAM, Nabila ATA. Stabilization/solidification remediation method for contaminated soil: A review [J]. Iop Confer Ser: Mater Sci Eng, 2016, 136(1): 1–6.
- [45] Sun YB, Li Y, Xu YM, *et al.* In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite [J]. Appl Clay Sci, 2015, 105–106: 200–206.
- [46] 律琳琳, 金美玉, 李博文, 等. 4种矿物材料改良Cd污染土壤的研究 [J]. 河北农业大学学报, 2009, 32(1): 1–5.
- Lv LL, Jin MY, Li BW, *et al.* Study on remediation of the soil contaminated with Cadmium by applying four minerals [J]. J Hebei Agric Univ, 2009, 32(1): 1–5.
- [47] Qayyum MF, Rehman M, Ali S, *et al.* Residual effects of monoammonium phosphate, gypsum and elemental sulfur on cadmium phytoavailability and translocation from soil to wheat in an effluent irrigated field [J]. Chemosphere, 2017, 174: 515–523.
- [48] Ferraro A, Van-Hullebusch ED, Huguenot D, *et al.* Application of an electrochemical treatment for EDDS soil washing solution regeneration and reuse in a multi-step soil washing process: Case of a Cu contaminated soil [J]. J Environ Manag, 2015, 163: 62–69.
- [49] 陈欣园, 作彦卿. 不同化学淋洗剂对复合重金属污染土壤的修复机理 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(10): 2845–2854.
- Chen XY, Wu YQ. Remediation mechanism of multi-heavy metal contaminated soil by using different chemical washing agents [J]. Chin J Environ Eng, 2018, 12(10): 2845–2854.
- [50] Hu PJ, Yang BF, Dong CX, *et al.* Assessment of EDTA heap leaching of an agricultural soil highly contaminated with heavy metals [J]. Chemosphere, 2014, 117: 532–537.
- [51] Makino T, Kamiya T, Takano H, *et al.* Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with calcium chloride: Verification of on-site washing [J]. Environ Pollut, 2007, 147(1): 112–119.
- [52] Hong KJ, Tokunaga S, Kajiuchi T. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils [J]. Chemosphere, 2002, 49(4): 379–387.
- [53] Guo XF, Wei ZB, Wu QT, *et al.* Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: Field experiments [J]. Chemosphere, 2016, 147: 412–419.
- [54] Wei M, Chen JJ, Wang XW. Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na₂EDTA, oxalic and phosphoric acid: Optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks [J]. Chemosphere, 2016, 156: 252–261.
- [55] 姚瑶, 张世熔, 王怡君, 等. 3种环保型淋洗剂对重金属污染土壤的淋洗效果 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 2039–2046.
- Yao Y, Zhang SR, Wang YJ, *et al.* Effects of different environmentally friendly washing agents on removal of soil heavy metals [J]. Chin J Environ Eng, 2018, 12(7): 2039–2046.
- [56] Ye SJ, Zeng GM, Wu HP, *et al.* Biological technologies for the remediation of co-contaminated soil [J]. Crit Rev Biotechnol, 2017, 37(8): 1062–1076.
- [57] Zhang HZ, Guo QJ, Yang JX, *et al.* Subcellular cadmium distribution and antioxidant enzymatic activities in the leaves of two castor (*Ricinus communis* L.) cultivars exhibit differences in Cd accumulation [J]. Ecotox Environ Saf, 2015, 120: 184–192.
- [58] Yang JX, Yang J, Huang J. Role of co-planting and chitosan in phytoextraction of As and heavy metals by *Pteris vittata* and castor bean-A field case [J]. Ecol Eng, 2017, 109: 35–40.
- [59] Cay S, Uyanik A, Engin MS. EDTA supported phytoextraction of Cd from contaminated soil by four different ornamental plant species [J]. Soil Sed Contam: Int J, 2016, 25(3): 346–355.
- [60] Sabir M, Waraich EA, Hakeem KR, *et al.* Chapter 4-phytoremediation: Mechanisms and adaptations [J]. Soil Remed Plants, 2015, 2015: 85–105.
- [61] Joner EJ, Leyval C. Uptake of ¹⁰⁹Cd by roots and hyphae of a *Glomus mosseae*/*Trifolium subterraneum* mycorrhiza from soil amended with high and low concentrations of cadmium [J]. New Phytol, 1997, 135(2): 353–360.
- [62] Hao XD, Zhu P, Zhang HZ, *et al.* Mixotrophic acidophiles increase cadmium soluble fraction and phytoextraction efficiency from cadmium contaminated soils [J]. Sci Total Environ, 2019, 655: 347–355.
- [63] 成杰民, 俞协治, 黄铭洪. 蚯蚓-菌根相互作用对Cd污染土壤中速效养分及植物生长的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 685–689.
- Cheng JM, Yu XZ, Huang MH. Effect of earthworm-mycorrhiza interaction on available nutrients and ryegrass growth in Cd contaminated

- soil [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2006, 25(3): 685–689.
- [64] 李明, 程寒飞, 安忠义, 等. 化学淋洗与生物质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.
- Li M, Cheng HF, An ZY, *et al*. Chemical leaching combined with biochar stabilization remediate cadmium contaminated soil [J]. *Chin J Environ Eng*, 2018, 12(3): 904–913.
- [65] 周建强, 苏海锋, 韩君, 等. 植物仿生与化学淋洗联合修复 Cd 污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3805–3812.
- Zhou JQ, Su HF, Han J, *et al*. Plant evapotranspiration bionic repair and chemical leaching combined remediation of Cd contaminated soil [J]. *Chin J Environ Eng*, 2017, 11(6): 3805–3812.
- [66] 余海波, 宋静, 骆永明, 等. 典型重金属污染农田能源植物示范种植研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(3): 71–76.
- Yu HB, Song J, Luo YM, *et al*. Field demonstration of energy plants production on heavy metal contaminated farmland [J]. *Admin Technique Environ Monitor*, 2011, 23(3): 71–76.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



綦 峥, 博士, 副研究员, 主要研究方向为环境科学与工程。

E-mail: 18645039597@163.com