

土壤重金属污染及其治理技术

闫兴凤¹,李高平¹,王建党¹,贾玲侠²

(1. 兰州市27支局53信箱81号,兰州 732750; 2. 西南大学重庆市农业资源与环境重点实验室,重庆 400716)

摘要: 概述了土壤重金属污染的主要途径及特点,分析了重金属污染在土体中的迁移、转化特征,并提出了防治土壤重金属污染的措施与对策。

关键词: 土壤;重金属污染;治理技术

中图分类号: S151.9⁺3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005-5320(2007)01-0052-03

随着经济的快速发展、人口的剧增,城市工业“三废”和生活污水的排放与日俱增,污水灌溉产生的农业环境污染问题日趋严重,其中,重金属污染问题尤为突出,重金属在土壤中不能为土壤微生物所分解,可为生物富集,成为土壤中不断积累的污染物,不仅对作物的生长发育及产量、品质有影响,而且通过食物链对人体健康造成危害。土壤一旦遭受重金属污染,是较难以消除的^[1]。中科院有关专家指出,目前我国受重金属污染的耕地面积约占耕地总面积的1/5,每年因土壤污染而减产粮食约1000万吨,另外还有1200万吨粮食污染物超标,两者的直接经济损失达200多亿元。尤其是城郊生产的粮食、蔬菜、水果等食物,镉、铬、砷、铅等重金属超标更加严重,有的地区粮食含镉量甚至超过诱发“痛痛病”的标准^[2]。可见,对于土壤重金属污染的途径、特点,在土壤中的行为特征和控制重金属污染的研究具有重要的意义。

1 土壤重金属污染的途径

重金属污染物进入土壤的途径可分为大气沉降、污水灌溉和农业措施等三种途径。

1.1 大气沉降而引起的土壤重金属污染 这种污染途径较为普遍。主要由于工业企业废气排放和汽车尾气的排放而造成的。辽宁省是一个典型的重工业城市较为集中的省份,通过大气沉降而引起的地表土壤重金属污染较为常见,例如对丹东、抚顺、鞍山、朝阳四大城市表土元素含量与大气降尘组分的相互关系证明:地面尘土中元素镉、铅已受到高富集程度的污染。由于大气降尘而引起工厂周围和道路两侧的重金属污染已屡见不鲜。

1.2 污水灌溉而引起的土壤重金属污染 在农田灌溉中利用超标污水进行作物灌溉引起土壤中重金属富集。据不完全统计,由于污灌而引起土壤重金属污染的面积已达1000多万亩。被镉污染的耕地30余万亩,涉及11个省、市、25个地区,每年产生镉米1亿多斤。汞污染农田50余万亩,涉及15个省、市、21个地区,每年产生汞米3.9亿斤。此外还有铅米、砷米等数亿斤。由于土壤中重金属污染,已对农业生

产产生了很大不良影响。

1.3 农业生产措施引起的土壤重金属污染 主要指通过施用含重金属的化肥或农药而引起的土壤重金属污染。菜地、果园等农田施用化肥、农药频繁,用量较大,易引起土壤中的某些重金属如镉、汞等浓度超标。

2 土壤重金属污染的特点

2.1 普遍性特点 随着工业生产的发展,重金属污染日趋普遍,几乎威胁着每个国家,上世纪50年代,日本富山通川流域的“骨痛病”就是由于镉污染而导致糙米中镉超标而引起的。1997年美国蒙大拿州的两个农业区也由于镉污染,使当地小麦不能食用。我国已有很多城市的郊区和灌区遭到了不同程度的重金属污染。如沈阳的张土灌区。

2.2 隐蔽性特点 重金属污染的土壤无色无味,很难被人的感觉器官而察觉,一般要通过植物进入食物链积累到一定程度时才能反映出来。

2.3 表聚性特点 土壤中重金属污染物大部分残留于土壤耕层,很少向土壤的下层移动。这是由于土壤中存在有机胶体、无机胶体和有机-无机复合胶体,它们对重金属有较强的吸附和螯合能力,限制了重金属在土壤中的迁移能力。

2.4 不可逆性特点 由于重金属在土壤中积累到一定程度时,导致土壤结构与功能的变化,且由于重金属很难降解,因此,土壤一旦污染很难恢复。

3 重金属在土壤中的赋存形态

目前,大多数研究工作者认为土壤环境中重金属赋存形态可分为:水溶态(以去离子水浸提);交换态(如以MgCl₂溶液为浸提剂);碳酸盐结合态(如以NaAC—HAC各浸提剂);铁锰氧化物结合态(如以NH₂OH—HCl为浸提剂);有机结合态(如以H₂O₂为浸提剂);残留态(如以HClO₄—HF消化,1HCl浸提)。由于水溶态一般含量较低,又不易与交换态区分,常将水溶态合并到交换态中。

研究资料还表明,在不同的土壤环境条件下,包括土壤类型、土地利用方式(水田、旱地、果园、牧场等),以及土壤的pH、Eh,土壤无机和有机胶体的含量等因素的差异,都可引起土壤重金属元素赋存形态的变化。

4 重金属在土壤中的迁移转化特征

4.1 物理迁移 土壤溶液中的重金属离子或络离子可以随

收稿日期:2006-06-09

作者简介:闫兴凤(1979-),女,助理兽医师,本科,主要从事动物疾病与环境专业。

水迁移至地面水体。而更多的是重金属可以通过多种途径被包含于矿物颗粒内或被吸附于土壤胶体表面上,随土壤水份的流动或以尘土飞扬的形式而被机械搬运。

4.2 物理化学迁移和化学迁移 土壤环境中的重金属污染物与土壤无机胶体结合,发生非专性吸附或专性吸附;或被土壤有机胶体络合或螯合,或者由有机胶体表面吸附;另外,重金属化合物的溶解和沉淀作用,是土壤环境中重金属元素化学迁移的重要形式,它主要受土壤 pH、Eh 和土壤中存在其他物质(如富里酸、胡敏酸)的影响。

4.3 生物迁移 土壤环境中重金属的生物迁移,主要是指植物通过根系从土壤中吸收某些化学形态的重金属,并在植物体内积累起来。另外,土壤微生物的吸收以及土壤动物啃食重金属含量较高的表土,也是重金属发生生物迁移的一种途径^[3]。

5 重金属污染土壤治理技术

重金属污染土壤治理技术分为两大类:一是试图将重金属从土壤中去的技术;二是将重金属滞留于土壤中而脱离食物链的技术。

5.1 将重金属从土壤中去的技术 由于重金属与土壤物质的结合形态及在土壤中变化的复杂性以及去除重金属后要保持土壤的生物活性的要求,该方法研究进展不大,国内国外报道甚少,从已有报道可以看出有如下几种类型。

5.1.1 工程去除法 该类技术是利用重金属主要污染土壤表层的特性,将表层被污染土壤去掉后,耕作活化下层土壤或覆盖未被污染活性土壤的方法。该类方法是目前较彻底地清除污染土壤的重金属的最切实可靠的方法^[4]。将被污染表土去除后,原地土壤污染源的控制和土壤活化是非常重要的。土壤科学及环境科学上已有切实可行的办法^[5,6]。对于被污染表土的处理,由于考虑到技术上和经济上的可能性和可行性,目前大体上有两种趋向: 将被污染的表层土壤转移至非农用地上。诸如林地、花卉苗圃地、作建筑回填土等,使重金属脱离食物链,而达到防止重金属对人类健康危害的目的。该法已广泛地被采用,但该类方法没能彻底清除环境中的污染,其中的重金属尚有通过淋洗渗透的方式污染地下水 and 通过尘土扩散污染空气的可能,也就是说它尚可成为二次污染源^[7]。故以上治理方法及技术尚需进一步研究,防止造成二次污染。 将取出的污染土固化转移。这一类方法是在借鉴了污泥利用技术^[8]的基础上发展起来的。在污染土壤与一般粘土的化学性质及容重基本一致的情况下,可以生产符合建筑要求的成品砖。但考虑到工程量大、经济效益及生态效益等方面的因素,该类方法只适合于受重金属严重污染的、面积较小且集中的土壤处理,不太适合轻度污染且污染范围广泛的土壤处理。

5.1.2 生物富集去除法 该类方法也是目前被广泛研究的、为人们所接受的切实有效的方法。国外称该方法为“植物修复技术”^[9]。其方法的关键在于确定对重金属具有高忍耐和高选择吸收富集(超积累)能力的植物种类。由于重金属种类多,植物对每种重金属的吸收富集能力不同,则要分类进行高富集植物选择。20 世纪 70 年代末到 90 年代初人类开始对超积累植物进行研究。人们从对一些特定植物体

(器官)的重金属含量分析,发现了某些对重金属具有选择性吸附积累能力的植物^[9,10]。

20 世纪 70 年代末有人对富镍地区的植物标本分析鉴定出对镍富集的植物达 168 种^[9]。林治庆等^[11]对几种木本植物汞吸收特性研究显示,木本植物对土壤中汞的富集较强。不同种类植物富集力有显著差别。人们正不断探索寻求各类重金属富集植物,并试图用以治理污染土壤。目前尚应注意的问题是,富集重金属植物体的处理问题。为了使其不成为新的污染,可以设想的途径是集中处理净化,如集中低温干灰化,回收重金属。从前人的研究经验可以看出,重金属富集植物应具备一些特征,即选择性富集率高,当年生长量大,植株个体不能太大以便集中处理。

5.1.3 化学及电动力学回收法 试图从土壤中通过化学方法将重金属以可售形态回收,将处理后的土壤回填入场地上^[4,12],获得了较好的处理效果。该法的缺点在于不能回避重金属种类形态的复杂性,处理过程复杂程度较高,可能破坏土壤生物活性,故只适合小面积严重污染土壤的处理。另一种方法是在水饱和土壤中通过一定强度电流,使重金属离子富集于阴极工作范围,再用工程方法回收重金属^[14]。该法可以在田间现场操作,而较好地回避了重金属种类及形态的复杂性,一次可回收多种金属。但对于难用水饱和的旱地土壤实用性较差。以上方法尚处于探索之中,要达到实际应用,尚需进一步研究。

5.2 土壤滞留、脱离食物链的技术 由于重金属在土壤中难移动,去除难度大,考虑到技术与经济上的各种因素,人们目前更多关注的是在不去除重金属的前提下,怎样减少重金属在食物链中的传递,为此,人们试验研究了不同的方法,归纳起来有以下几种。

5.2.1 客土稀释法 客土稀释是治理污染土壤的传统方法,利用非污染土壤覆盖的办法对降低重金属向食物传递起到了明显作用。实践证明,这是治理农田重金属污染的切实有效的方法。汪雅各等^[15]的研究表明,客土能大幅度降低蔬菜体内重金属含量,提高蔬菜产量,不同来源客土和不同客土深度的效果不同。客土方法有两种表现形式,一是异地客土,即将非污染的异地土壤较远距离搬运客土,该法虽切实有效,但由于工作量太大,只适合于严重污染的小范围内的土壤处理。二是就地客土,即深翻,将被污染土翻于深层,深层未污染土翻于表层,活化种植。该法较前者工程量略小,比较适合较大面积操作。

5.2.2 钝化重金属法 这一类方法是近年来研究最多的方法,其主要思路是采用一系列物理及化学的方法,改变污染重金属的价态或化学形态,使其在植物吸收上表现出惰性,进而减少对植物的危害及在食物链中的传递,采用较多的方法是施用改良剂,如石灰、有机肥、胡敏酸等。试验结果表明,各类改良剂对不同种类、同一种类不同价态重金属的钝化效果不同,表现在作物吸收量的不同。石灰、有机质对氟均有钝化效果,以石灰效果最好^[16~18],若在施用石灰基础上增加磷肥及有机质效果更佳^[19],由于铬在土壤中存在价态变化,改良剂对各价态作用机制不同,则改良效果有差异^[20]。总的来说,几种改良剂复合利用较好。另外有人用添加人造

沸石对土壤中重金属进行钝化,减少了重金属进入食物链的可能性。加强田间水分管理,调节重金属形态转化,达到钝化目的,也是一种切实有效的方法^[17]。

5.2.3 土壤利用转型法 这种方法是改变被污染土壤(地)的利用方向,以避免污染物进入食物链,这在污染严重的郊区或厂矿区土壤是一种较好的利用方式,目前多采用调整作物布局,利用污染土壤种植非食用植物,如花卉,林木^[21];或将城区附近被污染土地规划作城区建设用地。对农区内污灌等引起广泛污染的土壤,也可种植麻类、棉花等非食用植物以减弱重金属在食物链中的传递。有人建议将污染土壤用作良种繁育基地,也是十分有效的,而且可以不影响人类食物生产^[18]。

5.2.4 低富集轮作 这种方法是合理安排茬口,减少植物对重金属吸收的一种方法。与普通轮作相比,有明显减少重金属进入食物链的效果,还可明显提高植物产量及产值,既达到了降低重金属吸收的目的,又不增加过多的投资,是一种值得研究推广的办法。只是不同地区及污染类型的土壤上具体的低富集轮作方法,尚需进一步试验研究。

6 小结

我国土壤重金属污染已影响到工农业生产的发展和资源的永续利用。因此,必须坚持“预防为主、防治结合、综合治理”的方针,保护生态环境。重金属污染土壤治理技术研究及应用虽有一定的发展,但尚处于试验开发阶段。首先要弄清楚重金属污染土壤的途径和特点,要控制或消除污染源,对已经污染的土壤要采取积极措施,减少和消除土壤中的污染物,摸清其在土壤中的迁移、转化规律和影响因素,控制重金属在土壤中的溶解度,使其不易被作物吸收而不能进入食物链,从而将土壤重金属污染控制在最低限度。

参考文献:

[1] 任旭喜. 土壤重金属污染及防治对策研究[J]. 1999, 25 (15): 30 - 33.
[2] 晓云. 我国土壤重金属污染[J]. 金属世界, 2000, 10 (2): 23.
[3] 李天杰. 土壤环境学[M]. 北京: 高等教育出版社,

1995.
[4] 李天杰. 土壤环境学 - 土壤污染防治与土壤生态保护[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
[5] 朱祖祥. 土壤学(上)[M]. 北京: 农业出版社, 1983.
[6] 张先婉, 李仲明. 土壤肥力研究进展[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
[7] 刘天齐. 环境保护概论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982.
[8] 国元译(J. H. Tag). 污泥制砖[J]. 国外环境科学与技术, 1988, 1: 67 - 71.
[9] 唐世荣. 污染土壤的植物修复技术及其研究进展[J]. 上海环境科学, 1996, 15(12): 27 - 40.
[10] 杨景辉. 土壤污染与防治[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
[11] 林治庆. 木本植物对土壤中汞污染防治功能的研究[J]. 中国环境科学, 1988, 8(3): 35 - 40.
[12] S. Krishnamurthy, Extraction and recovery of land species from soil[J]. Environmental progress, 1992, 11(4): 256 - 260.
[13] Sibel Pamukcu. Electrokinetic removal of selected heavy metal from soil[J]. Environmental Progress, 1992, 13(3): 241 - 250.
[14] 周代兴. 防治铬污染土壤的初步试验[J]. 土壤学报, 1982, 4: 409 - 411.
[15] 汪雅各. 客土改良蔬菜区重金属污染土壤[J]. 上海农业学报, 1990, 3: 50 - 55.
[16] 曹利军. 土壤作物系统氟污染及其防治[J]. 环境污染与防治, 1996, 18(5): 8 - 11.
[17] 孔庆新. 镉污染土壤加改良剂后镉形态的转化[J]. 农业环境保护, 1984, 4: 6 - 9.
[18] 徐克. 张士灌区镉污染综合治理及镉米利用[J]. 环境管理, 1984, 4: 18 - 19.
[19] 吴燕玉. 张士灌区镉污染综合治理[J]. 环境保护科学, 1982, 4: 20 - 30.
[20] 张定一. 土壤有机质对六价铬的解毒作用[J]. 农业环境保护, 1990, 4: 29 - 31.

(上接 45 页)抑菌抗病毒、抗氧化、抗衰老、抗辐射等作用^[7,8]。近年来,世界上掀起了植物药开发的热潮,植物药以其天然低毒的特点备受青睐,而黄酮类化合物以其广谱的药理作用引人瞩目。本实验结果表明,淮山药中含有较为丰富的黄酮,其提取物总黄酮对羟自由基具有很好的清除作用,值得综合利用。

参考文献:

[1] 陈艳, 姚成. 淮山药及其种植土壤中微量元素的测定[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(2): 49 - 52.
[2] 叶龙. 益寿补虚淮山药[J]. 药膳食疗, 2005, (7): 42.

[3] 刘祥义. 超声波提取元宝枫叶总黄酮方法研究[J]. 云南化工, 2003, 30(1): 27 - 28.
[4] 谢明杰, 宋明, 邹翠霞, 等. 超声波提取大豆异黄酮[J]. 大豆科学, 2004, 23(1): 75 - 76, 74.
[5] 李贵荣, 杨胜圆. 党参多糖的提取及其对活性氧自由基的清除作用[J]. 化学世界, 2001, 42(8): 421 - 422, 434.
[6] 夏杏洲, 张辉, 魏传晚. 榕树叶中黄酮类化合物的提取条件研究[J]. 食品研究与开发, 2002, 23(5): 35 - 37.
[7] 黄锁义, 黎海妮, 余美料, 等. 益母草总黄酮的提取及鉴别[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(5): 398 - 399.
[8] 黄锁义, 覃成箭, 姚小敏, 等. 洋葱总黄酮的提取及鉴别[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(2): 224.