

文章编号:1672-058X(2012)03-0099-06

铅污染土壤的修复技术研究进展*

肖楚¹,李礼²,查忠勇¹

(1. 解放军后勤工程学院 化学与材料工程系,重庆 400016;2. 重庆市环境监测中心,重庆 401147)

摘要:综述了近期国内外铅污染土壤修复技术的研究进展,对土壤中铅存在形式,物理法、化学法和生物法等主要修复方法的机理、影响因素等方面进行了总结和探讨,以期能为相关科技人员进行系统深入理解提供参考,并提出一些建设性意见。

关键词:铅;污染;土壤;修复

中图分类号:X53

文献标志码:A

铅在土壤中的溶解度小,不易迁移,滞留时间长,是一种不可降解的环境污染物,其危害具有潜伏性和长期性^[1]。含铅土壤不仅影响土壤微生物、酶活性以及理化性质^[2],而且会二次污染地表水和地下水,并且通过食物链危害人类健康。研究表明人体血铅水平与土壤铅含量之间存在直接的关系^[3],铅对人体机能的损伤呈现多器官性、多样性,为中枢神经系统毒物,对儿童的智力和身体的危害更为严重。我国铅污染土壤面积大,近几年来血铅事件频发,铅污染土壤治理是不可忽视的问题,系统地综述了铅污染土壤修复方面的相关问题,为研究和实践修复铅污染土壤提供依据,并展望其未来发展方向。

1 土壤铅污染特征

土壤中的铅有自然来源和人为来源。前者主要来自矿物和岩石中的本底值,如土壤中风化岩石所含的方铅矿(PbS)、红铅矿(PbO₂)等^[4],地壳岩石中铅平均丰度为 16 mg/kg,土壤中含铅量通常为 3~200 mg/kg。人为来源主要为大气降尘、城市垃圾、采矿及金属加工业^[5]。铅密度大,冶炼、汽车尾气等废气中的含铅物质最终的归宿为土壤及海洋。

铅在土壤中存在形式主要有吸附态、矿物态、有机络合态和水溶态。吸附态主要为铁锰氧化态,矿物态主要有方铅矿(PbS)、红铅矿(PbO₂)、白铅矿(PbCO₃)和硫酸铅矿(PbSO₄),水溶性的铅较少。土壤中大部分铅以 Pb(OH)₂、PbCO₃、Pb₃(PO₄)₂ 等难溶盐及有机络合态存在^[6]。铅在土壤中的迁移能力比较弱,主要的影响因素有:

- (1) 土壤中主要含铅物质溶解度小,其理论溶解度列于表 1;
- (2) 铅与土壤有机质中的 -SH、-COOH、-NH₂、-OH 等基团形成稳定的螯合物;
- (3) 土壤中粘土矿物对铅的吸附作用,粘土矿物的阳离子与铅进行离子交换而吸附;
- (4) 铅离子进入水合氧化物的配位壳,直接通过共价键或配位键结合于固体表面。

收稿日期:2011-08-15;修回日期:2012-01-25.

* 基金项目:后勤工程学院青年科研基金(YQ09-43701).

作者简介:肖楚(1979-),男,湖北黄冈人,硕士,讲师,从事环境化学和分析化学等研究.

土壤中的铅大多数停留在表层土壤,并且具有长期性,随土壤的深度增加而剧烈减低,随时间推移污染深度加深。Price 等^[7]研究开采 100 余年银铅矿时发现,地表以下 0 ~ 40 cm 的沉积物中的铅呈递增状态。铅锌废渣堆积初期土壤上层(地表以下 30 cm 内)铅含量通常比中下层(地表以下 30 ~ 60 cm)高,经过 20 ~ 30 a 以后中下层含量超过上层^[8,9]。

表 1 土壤中含铅矿物/沉淀的理论溶解度 (pK_{sp} 即 $-\log K_{sp}$)

矿物/沉淀	分子式	pK_{sp}
密陀僧(Litharge)	PbO	15.3
氢氧化铅(Lead hydroxide)	Pb(OH) ₂	19.9
铅矾(Anglesite)	PbSO ₄	7.7
白铅矿(Cerussite)	PbCO ₃	12.8
方铅矿(Galena)	PbS	27.5
正磷酸铅矿(Lead orthophosphate)	Pb ₃ (PO ₄) ₂	44.6
氟磷铅矿(Fluoropyromorphite)	Pb ₅ (PO ₄) ₃ F	71.6
羟基磷铅矿(Hydroxypyromorphite)	Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH	76.8
氯磷铅矿(Chloropyromorphite)	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	84.4

注:数据引自 Nriagu(1974a)、Maetal(1997a)。

2 铅污染土壤的修复技术

铅污染土壤的可以分为物理、化学和生物等 3 种修复技术。物理修复法又可以分为改土法、隔离包埋法和电动力学修复法等。化学修复可以分为冲洗络合法和改良剂法。生物修复有植物修复法和微生物修复法。

2.1 物理修复法

(1) 改土法。包括换土、客土等方法。换土法是将污染的表土移走后换上新的干净土壤,利用铅污染土壤表土的特性^[10],去除表层污染土壤以后,耕作活化下层土壤或覆盖未被污染的土壤的方法。客土法是通过向土壤中加入大量未被污染的土壤,覆盖在表层或混匀,使铅浓度降低,减少铅与植物根系的接触,达到减小危害的目的。

(2) 隔离包埋法。隔离包埋法是将铅污染的土壤与周围环境隔离开,减少其对周围环境污染的一种方法。具体做法是用钢筋、水泥等在污染土壤四周及底部修建隔离墙,并防止污染地区淋溶水及渗漏水流到周围地区。为了对周围土壤及地下水的污染,要求在隔离墙的渗漏系数小于 10^{-12} cm/s。

(3) 电动修复法。电动修复是 20 世纪 80 年代末兴起的一种方法,具体措施:在水分饱和的污染土壤中插入电极,然后通低强度的直流电,铅离子在电场的作用下定向移动,最后在电极附近富集,再通过工程措施将富集铅收集处理,从而达到清除铅的目的^[11]。席永慧等^[12]使用电动法对土壤中的铅最大去除率可达 59.2%,去除效果受 pH 影响大。方一丰等^[13]使用 EDTA 强化电动修复,铅的最大去除率可达 82.1%,主要原因为 EDTA 可与含铅物质形成可溶性的络合物,加速铅的移动。

运用物理方法治理土壤重金属污染,对污染重、面积小的土壤具有治理效果明显、迅速的优点。但是对

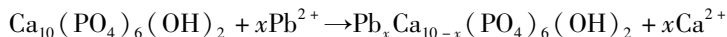
于污染面积较大的土壤则要消耗大量的人力与财力,而且容易导致土壤结构破坏和土壤肥力的下降及二次污染。

2.2 化学修复法

(1) 冲洗络合法。冲洗络合法是利用试剂和土壤中的铅作用,形成溶解性的铅离子或络合物,然后用清水把污染物冲洗出,收集冲洗液并回收铅^[14]。曾敏等^[15]比较了 EDTA、HCl、柠檬酸对土壤中铅的萃取效率分别可达 80.22%、8.15%、15.08%,萃取过程中随着 EDTA 浓度的提高萃取后土壤中铅的有效性降低,而 HCl、柠檬酸随着浓度升高铅的有效性升高,使用 HCl、柠檬酸萃取反而加剧了土壤中的铅污染,黄宝荣等^[16]研究也得到类似结果。根据 Papassiopi 等^[17]研究,土壤呈酸性时,EDTA 容易质子化,不利于与铅的络合,而当土壤中 Ca 含量过高时,Ca²⁺ 与 EDTA 的螯合能力比 Pb²⁺ 更强,会影响铅的萃取效率。EDTA 的浓度由 0.05 mol/L 上升至 0.1 mol/L 时,铅的萃出率提高不多。冲洗络合法对含铅土壤去除效率高、迅速,但成本高、容易造成二次污染。

(2) 改良剂法。改良剂法是向铅污染土壤中加入化学物质降低铅在土壤中的有效性或移动性,从而减小铅对生物的毒性,改良剂研究热点主要集中在磷修复上。利用磷进行铅污染土壤修复被美国环保局列为最好的铅污染土壤管理措施之一^[18],该方法修复机理主要有吸附作用和沉淀/共沉淀两方面。

土壤中加入磷酸盐类(PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻)化合物除导致土壤颗粒表面负电荷增加从而对金属阳离子的吸附作用增强,同时也增强了对铅离子的吸附。另外,磷酸盐的加入还会导致重金属离子直接与含磷化合物发生离子交换。铅离子主要通过和磷灰石类矿物颗粒表面的钙离子发生交换而被吸附在矿物颗粒表面^[19-21],其反应过程如下:



磷固定土壤中铅的主要机理为磷与铅生成环境稳定性更高、溶解度更小的磷铅矿类化合物 [Pb₅(PO₄)₃X, X = Cl⁻、OH⁻、F⁻ 等]^[22]。根据土壤主要阴离子种类不同,分别形成氟磷铅矿、羟基磷铅矿及氯磷铅矿等^[23,24],由表 1 可知这 3 种物质相对于其他含铅物质的溶解度要小。

Santillan-Medrano 等^[25]、McGowen 等^[26]及 Cotter-Howells 等^[27]等研究发现,磷/铅摩尔比为 0.6 时加入磷后,土壤中的铅主要以氯磷铅矿形式沉淀在土壤矿物中。Ma 等^[28]发现,在含 Pb²⁺ 溶液中加入磷灰石后,相对离子交换和吸附过程而言,磷对铅的固定主要以磷灰石的溶解和羟基磷酸铅的沉淀形成为主要机制。王碧玲等^[29]采用钙镁磷肥、过磷酸钙、磷矿粉修复铅污染土壤研究得到磷肥用量在 P/Pb 摩尔比为 7.0 时已经足够修复土壤的铅毒,3 种磷肥修复铅污染的效果顺序:过磷酸钙(85%)、钙镁磷肥(83%)、磷矿粉(16%),铅主要以磷(氯、羟基、氟)铅矿沉淀。

目前的修复实践中,磷酸盐类化合物对铅污染土壤具有较好的治理效果,但受土壤溶液中磷的溶解小等原因,形成稳定的磷酸铅矿物的速率慢、反应进行程度不高。为了达到满意的修复效果往往加入过量的磷来加快反应速率和提高反应程度,而对过量磷所带来的潜在环境风险却缺乏足够的认识。今后研究应探究形成磷酸铅矿物的微界面过程,考虑与新材料相结合降低反应活化能使磷固化铅反应更快更完全以降低磷的用量。

2.3 生物修复法

(1) 植物修复法。在重金属污染土壤上,连续种植对土壤中某种或多种污染元素有超强吸收和吸附能力的超富集植物^[30],将植物收获并进行妥善处理即可将该污染重金属转移出土体,达到污染治理与生态修复的目的。植物修复技术可分为植物提取、植物挥发和植物固定 3 种类型。现在研究最多的是植物提取技术,其分为连续植物提取和诱导植物提取两种方法, Salt 等^[31]把利用超积累植物来吸收土壤重金属的方法

称之为持续植物提取;而把利用螯合剂来促进植物吸收土壤重金属的方法称之为诱导植物提取。在此主要介绍诱导植物提取。

螯合诱导技术的基本原理是通过螯合剂或移动剂的媒介作用打破重金属等污染物在土壤液相和固相之间的分配平衡,使污染物更多的以液相的形式存在。螯合剂的主要作用体现在增加土壤中重金属的溶解度,提高重金属根际扩散能力和促进重金属自根系向地上部转运。Blaylock 等^[32]用¹⁴C-EDTA-Pb 作标记的试验发现,在含这种标记物的介质中生长的植物地上部能快速积累铅,表明铅与螯合物结合有利于植物对铅的吸收。Kumar 等^[33]实验发现,在 Pb 污染土壤中加入 HEDTA 时,土壤溶液中 Pb 的浓度从 4 mg/L 提高到 4 000 mg/L,从而导致植物地上部分 Pb 积累量的增加;另外,当施加 EDDHA 时,在玉米和豌豆的叶子中观察到了一种紫色(EDDHA 的溶液颜色),这表明螯合剂可以被植物吸收。不同螯合剂促进植物对 Pb 吸收的效应与螯合剂促进 Pb 从土壤解吸的效应相一致;EDTA > DTPA > CDTA > EGTA > EDDHA^[34]。李玉红^[35]等研究发现 EDTA 能强烈活化土壤中的 Pb,柠檬酸对 Pb 也有一定的活化作用,但效果不明显,草酸则抑制了土壤中 Pb 的活化,高浓度(3 mmol/L)比低浓度(0.5 mmol/L)的柠檬酸活化能力强,而 EDTA 在低浓度(0.5 mmol/L)时对 Pb 的活化能力就很强。用高浓度(7.5 mmol/kg) EDTA 处理苘蒿,地上部 Pb 含量高达 114%,但 EDTA 的生物毒性使植株很快死亡,中等浓度(2.5 mmol/kg) EDTA 处理则取得最高的 Pb 提取率^[36]。因此指出:诱导植物提取方法较适合于中、低浓度污染土壤的修复。

用螯合剂虽然可以显著提高植物对 Pb 的富集能力,但随之带来的潜在环境风险等问题也不容忽视。其一,由于活化了土壤重金属,增加了其在土壤中的流动性,在降水或灌溉条件下,重金属向下迁移或随水流失都可导致对地表和地下水的污染;其二,目前所使用的螯合剂基本都是非专性的,它在活化金属的同时也活化了土壤中其他微量元素,使之淋失量增加,有可能导致植物营养匮乏,并产生二次污染;其三,施加螯合剂常常影响植物正常生长,甚至死亡;其四,经过处理的铅在植物死亡后,又随其腐殖质进入土壤。下一步的研究可结合基因工程培植出超累积植物,在植物体内即含有大量的螯合剂。

(2) 微生物修复法。微生物修复主要是借助微生物的生化反应来稳定或清除环境中的铅,可分为微生物固定和微生物转化两种。微生物对铅的固定主要有胞外沉淀、胞外络合和胞内积累 3 种方式^[37]。由于微生物对铅有一定的亲和吸附能力,有毒金属离子可以积累在细胞的不同部位或结合到胞外基质上,或被络合在生物多聚物上。Rahmani 等^[38]研究了浮萍(*Lemna minor*)对污染水体中铅的清除能力,结果表明:浮萍在亚致死水平下也能有效清除水体中的铅。微生物转化主要利用微生物通过还原沉淀、生物甲基化转化铅,改变铅的毒性。生物还原是应用硫酸还原菌(SRB)将硫酸根还原为 HS⁻再与铅生成不溶性的 Pb₂S。生物甲基化是利用微生物将土壤中的重金属甲基化,甲基化的金属更容易蒸发。

3 结束语

传统的治理铅污染土壤主要有改土法、隔离包埋法、电动修复法、冲洗络合法,但因为治理费用高或存在二次环境风险难以大面积推广应用。磷改良剂、诱导植物提取属于新型的土壤污染修复技术,具有廉价、易操作等优点,在国际上已有成功范例。对于矿山废弃地或工厂附近铅含量高的土壤可以采用磷改良剂固定,限制其向周边区域扩散。对于中低浓度铅污染土壤可以采用诱导植物提取技术,通过种植富集植物诱导提取,以达到去除土壤中铅污染并恢复资源的利用价值。针对我国土壤铅污染日益加剧的现状,土壤铅污染的防治必须以预防为主。

参考文献:

- [1] 吴求亮,杨玉爱,谢正苗,等. 微量元素与生物健康[M]. 贵阳:贵州科技出版社,2000
- [2] KHAN K S, XIE Z M, HUANG C Y. Effect of cadmium, lead, and zinc on size of microbial biomass in red soil [J]. *Pedosphere*, 1998, 8(1):27-32
- [3] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社,1996
- [4] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京:中国环境科学出版社,1998
- [5] 杨卓亚,张福锁. 土壤-植物体系中的铅[J]. *土壤学进展*, 1993, 21(5):1-9
- [6] HARRISON R M, LIXEN D P. Lead Pollution-Cause and control [M]. London:Chapman and Hall Ltd,1981
- [7] PRICE G D, KAREN W, ROLAND G W, et al. A geochemical record of the mining history of Erme Estuary, south Devon, UK [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(12):1706-1712
- [8] 汉波,段昌群,胡斌,等. 不同年代废弃的铅锌矿渣堆中重金属的动态变化[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(1):67-69
- [9] 吴攀,刘丛强,杨元根,等. 土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(2):109-113
- [10] HASSANIN A. Potential P, Zn, Cd and B contamination of sandy soil after different irrigation periods with sewage effluent [J]. *Water Air Soil Pollution*, 1993, 66:239-249
- [11] PROBSTEIN R, HICKS R. Removal of contaminants from soils by electric fields [J]. *Science*, 1993, 260(23):498-503
- [12] 席永慧,周光华,杨洋. 铅污染土壤的动电修复研究[J]. *贵州农业科学*, 2009, 37(1):165-167
- [13] 方一丰,郑余阳,唐娜,等. EDTA 强化电动修复土壤铅污染[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2):612-616
- [14] HANSON A, DAVID T, SABATIN A. Transport and remediation of subsurface contaminants [M]. Washington: American Chemical Society, 1992:108-120
- [15] 曾敏,廖柏寒,曾清如,等. 3种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(4):979-982
- [16] 黄宝荣,刘云国,张慧智,等. 化学萃取技术在重金属污染土壤修复中应用的研究[J]. *环境工程*, 2003, 21(4):48-50
- [17] PAPASSIOPI N, TAMBOURIS S, KONTOPOULOS A. Removal of Heavy metals from calcareous Contaminated soils by EDTA leaching [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997:1-15
- [18] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Best management practices for lead at outdoor shooting ranges [R]. EPA-902-B-01-001, Washington:2001
- [19] MA Q Y, LOGAN T J, TRAINA S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29:1118-1126
- [20] SCHECKEL K G, IMPELLITERI C A, RYAN J A, et al. Assessment of a sequential extraction procedure for perturbed lead-contaminated samples with and without phosphorus amendments [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37:1892-1898
- [21] NAIDU R, BOLAN N S, KOOKANA R S, et al. Ionic strength and pH effects on the adsorption of cadmium and the surface charge of soils [J]. *Euro J Soil Sci*, 1994, 45:419-429
- [22] NRIAGU J O. Lead orthophosphates-IV formation and stability in the environment [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, 38:887-898
- [23] KOLTHOFF I M, ROSENBLUM C. The adsorbent properties and specific surfaces of lead sulfate [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1933, 55:2656-2672
- [24] DERMATAS D, SHEN G, CHRYSOCHOOU M, et al. Pb speciation versus TCLP release in firing range soils [J]. *J Hazard Mater*, 2006, 136:34-46
- [25] SANTILLAN-MEDRANO J, JURINAK J J. The chemistry of lead and cadmium in soil; Solid phase formation [J]. *Soil Sic Soc Am nProc*, 1975, 39:851-856
- [26] MCGOWEN S L, BASTA N T, BROWN G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil [J]. *J Environ Qual*, 2001, 30:493-500

- [27] COTTER-Howells J D, CHAMPNESS P E, CHAMOCK J M, et al. Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS [J]. *Euro J Soil Sci*, 1994, 45:393-402
- [28] MA Q Y, TRAINA S J, LOGAN T J, et al. In situ lead immobilization by apatite [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27:1803-1810
- [29] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳, 等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(9):1189-1194
- [30] 李琴. 植物对土壤重金属污染修复的研究进展[J]. *重庆工商大学学报:自然科学版*, 2007, 24(7):561-565
- [31] SALT D E, SMITH R D, RASKIN I. Phytoremediation [J]. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1998, 49:643-648
- [32] BAYLOCK M J, SALT D E S, DUSHENKOV O, et al. Enhanced accumulation of Pb in indian mustard by soil-applied chelating agents [J]. *Environ Sci Tech*, 1997, 31:860-865
- [33] KUMAR P B A N, DUSHENKOV V, MOTTO H, et al. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soil [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29:1232-1238
- [34] HUANG J W, CHEN J, BERTI W R, et al. Phytoremediation of lead-contaminated soil: role of synthetic chelates in lead phytoextraction [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131:147-154
- [35] 李玉红, 宗良纲, 黄耀, 等. 不同有机酸对水稻吸收铅的影响[J]. *南京农业大学学报*, 2002, 25(3):45-48
- [36] 王学锋, 罗晓东, 皮运清, 等. EDTA对Pb、Cd及Pb-Cd处理下茛蒿中叶绿素的影响[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(1):52-55
- [37] RIDVAN K. Microbiological characteristics of soils contaminated with heavy metals[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2004, 40:95-102
- [38] RAHMUNI G N, STERBERG H S P K. Bioremoval of lead from water using *Lemna minor* [J]. *Bioresour-technol*, 1999, 70(3):225-230

Research Progress in Lead Contaminated Soil Remediation Technology

XIAO Chu¹, LI Li², ZHA Zhong-yong¹

(1. Department of Chemistry and Material Engineering, Logistic Engineering University, PLA, Chongqing 400016, China; 2. Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China)

Abstract: Research progress in soil remediation technology of the pollution of Pb at home and abroad in recent years has been reviewed in this paper. The states of Pb in soils, the principle and influencing factors of physical remediation, chemical remediation and biological remediation have been summarized and briefly discussed, expecting to provide the reference for relevant scientific personnels to deeply and systematically comprehend, and some constructive suggestions for further study were proposed.

Key words: lead; pollution; soil; remediation

责任编辑:田静

校对:代小红