

农田土壤重金属污染状况及修复技术研究

樊霆, 叶文玲, 陈海燕, 鲁洪娟, 张颖慧, 李定心, 唐子阳, 马友华*

安徽农业大学资源与环境学院, 安徽 合肥 230036

摘要: 重金属污染因具有毒性、易通过食物链在植物、动物和人体内累积, 对生态环境和人体健康构成严重威胁。随着工业快速发展、农药及化肥的广泛使用, 农田土壤重金属污染越来越严重, 研究农田土壤重金属污染现状及修复技术对农产品安全具有重要意义。综合国内外农田土壤重金属污染状况, 农田土壤重金属污染主要来源于固体废弃物堆放及处置、工业废物大气沉降、污水农灌和农用物质的不合理施用。该文综述了国内外有关农田重金属污染土壤修复技术(物理修复、化学修复、生物修复、农业生态和联合修复)的研究进展, 并针对各种修复方法, 阐述了其原理、修复条件、应用实例及其优缺点, 重点论述了植物修复的机理和应用, 提出了草本与木本联合修复可有效提高农田土壤重金属复合污染的修复效率, 为农田土壤重金属复合污染修复提出了新的途径。最后在对已有研究分析的基础上, 提出了联合修复技术(如生物联合技术、物理化学联合技术和物理化学—生物联合技术)可以在一定程度上克服使用单一修复手段存在的缺点, 可提高复合污染的修复效率、降低修复成本, 未来应深入探索联合修复技术间的相互作用机理, 以期为农田土壤重金属综合治理与污染修复提供科学依据。

关键词: 农田土壤; 重金属; 污染; 修复技术

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2013) 10-1727-10

引用格式: 樊霆, 叶文玲, 陈海燕, 鲁洪娟, 张颖慧, 李定心, 唐子阳, 马友华. 农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22(10): 1727-1736.

FAN Ting, YE Wenling, CHEN Haiyan, LU Hongjuan, ZHANG Yinghui, LI Dingxin, TANG Ziyang, MA Youhua. Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(10): 1727-1736.

随着矿产资源的大量开发利用, 工业生产的迅猛发展和各种化学产品、农药及化肥的广泛使用, 含重金属的污染物通过各种途径进入环境, 造成土壤, 尤其是农田土壤重金属污染日益严重。目前, 世界各国土壤存在不同程度的污染, 全世界平均每年排放Hg约 1.5×10^4 t、Cu约 340 万t、Pb约 500 万t、Mn约 1 500 万t、Ni约 100 万t^[1]。在欧洲, 受重金属污染的农田有数百万公顷^[2]; 在日本受Cd、Cu、As等污染的农田面积为 $7\,224\text{ hm}^2$ ^[3]。当前我国受Cd、Hg、As、Cr、Pb污染的耕地面积约 $2\,000 \times 10^4\text{ hm}^2$, 每年因重金属污染而损失的粮食约 $1\,000 \times 10^4\text{ t}$, 受污染粮食多达 $1\,200 \times 10^4\text{ t}$, 经济损失至少达 $200 \times 10^8\text{ 元}$ ^[4]。

重金属污染物不能被化学或生物降解、易通过食物链途径在植物、动物和人体内积累、毒性大, 对生态环境、食品安全和人体健康构成严重威胁^[5-7]。因此, 农田土壤重金属污染已成为当前日益严

重的环境问题, 其污染来源和修复技术也一直是国内外研究的热点和难点。了解农田重金属污染来源对重金属污染修复有着重要的指导意义。目前, 重金属污染土壤的修复技术研究取得了长足发展, 主要包括物理、化学、生物、农业生态和联合修复技术。本文综合了国内外农田重金属污染状况及来源, 系统地介绍农田重金属污染土壤修复的不同技术, 以及近年来国内外修复重金属污染农田土壤的一些重要案例, 对农产品安全生产具有重要意义, 同时为农田土壤重金属污染综合治理与修复提供科学依据。

1 我国农田重金属污染现状

对我国 8 个城市农田土壤中Cr、Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Hg和As的浓度进行统计分析, 大部分城市高于其土壤背景值(表 1)^[8]。农业部农产品污染防治重点实验室对全国 24 个省市土地调查显示, 320 个严重污染区, 约 $548 \times 10^4\text{ hm}^2$, 重金属超标的

基金项目: 国家自然科学基金项目(41101485); 农业部农业环境保护专项(农科教发[2012]3 号); 安徽省国土资源科技项目(2012-K-12); 安徽农业大学稳定和引进人才科研资助项目

作者简介: 樊霆(1977 年), 女, 讲师, 博士, 研究方向为重金属污染修复技术。E-mail: fanitng@ahau.edu.cn

***通信作者:** 马友华。E-mail: yhma@ahau.edu.cn

收稿日期: 2013-07-01

表1 中国城市农田土壤中重金属质量分数
Table 1 Concentrations of heavy metals in agricultural soils in the cities from China mg·kg⁻¹

城市	w(Cr)	w(Cu)	w(Pb)	w(Zn)	w(Ni)	w(Cd)	w(Hg)	w(As)	参考文献
北京	75.74	28.05	18.48	81.10	—	0.18	—	—	[10]
广州	64.65	24.0	58.0	162.6	—	0.28	0.73	10.90	[11]
成都	59.50	42.52	77.27	227.00	—	0.36	0.31	11.27	[12]
郑州	60.67	—	17.11	—	—	0.12	0.08	6.69	[13]
扬州	77.20	33.90	35.70	98.10	38.50	0.30	0.20	10.2	[14]
无锡	58.60	40.40	46.70	112.90	—	0.14	0.16	14.3	[15]
徐州	—	35.28	56.20	149.68	—	2.57	—	—	[16]
兰州	—	41.63	37.44	69.58	—	—	—	17.33	[17]
国家背景值	61.00	22.60	26.00	74.20	26.90	0.097	0.065	11.20	[18]

农产品占污染物超标农产品总面积的 80%以上。2006 年前,环境保护部对 $30 \times 10^4 \text{ hm}^2$ 基本农田保护区土壤的重金属抽测了 $3.6 \times 10^4 \text{ hm}^2$, 重金属超标率达 12.1%^[9]。

我国大多数城市近郊农田都受到了不同程度的重金属污染,如南京市土壤已受到Pb、Hg、Cd污染,其中Hg污染比较严重^[19];黄浦江中上游地区2010年农用土中Cd、Hg、As、Cr、Pb质量分数分别超过土壤背景值的60%、68%、19%、67%、45%^[20];北京市连续5 a(2005—2009年)的土壤样品中,近郊农田土壤中Hg、Cd和Pb平均质量分数均高于远郊^[21];深圳市2010年土壤Hg质量分数有37%的采样点超过土壤背景值,6%的样品点处于中度以上污染水平^[22]。此外,在贵州、福建、河北、广西、江西、海南、重庆、香港等许多省市地区都发现了不同程度Hg、Cd、Pb、Cr、As、Cu、Zn和Ni污染^[23]。

2 农田土壤重金属污染的来源

农田土壤中重金属污染主要来源于污染物的大气沉降、污水农灌、农用物质施用和固体废弃物堆放等。

2.1 大气沉降

污染物的大气沉降是土壤重金属污染的重要途径。阿根廷科尔多瓦省小麦和农田地表土中Cu、Ni、Pb、Zn、Mn和Sb等主要来自当地工业、交通和空运中大气污染物的沉降^[24]。对抚顺市不同类型大气PM₁₀颗粒中11种重金属含量进行分析,发现Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn和Pb分别是其土壤本底值的777、5.7、291、312、56、135和39倍,相关性和主成分分析表明大气中重金属污染主要来自机动车排放、工业活动和煤的燃烧^[25]。矿山开采和重金属冶炼产生的大气污染也是农田土壤重金属重要来源, Hang等^[26]对常熟市某电镀厂附近旱地土壤重金属进行了研究,发现了Zn和Ni的复合污染,均随距离增加污染逐渐降低,且Zn污染呈逐年加剧趋势^[26]。交通会影响道路两侧农田土壤中Pb、Cd、Cu、Zn、Cr、Ni、Mn、Co、Hg、Se和As等的水平,

如青藏铁路两侧20m范围内,Zn、Cd和Pb质量分数从未污染到显著污染水平^[27]。对泉州至塘头段324国道两侧土壤中14种重金属监测分析,结果表明Sn、Sb、Pb、Bi、Ni、Cu、Zn和Cd主要来源于交通污染^[28];北京、上海、温州、青岛和西安等城市土壤中重金属污染可能主要是由交通引起^[8,29]。对印度瓦腊纳西市区甘蓝、荸荠和甜菜中Cu、Zn、Cd和Pb测定,研究表明这些蔬菜均存在食用风险,蔬菜洗涤方式可用以评价大气沉降对蔬菜中重金属污染的贡献^[30]。

2.2 污水农灌

污水农灌是指用城市下水道污水、工业废水、排污河污水以及超标的地面水等对农田进行灌溉。几个世纪以来柏林、伦敦、米兰和巴黎一直使用污水农灌处置废水^[31]。污水农灌在缺水地区广泛使用,巴基斯坦26%的蔬菜种植采用废水灌溉,加纳污灌区面积约11 500 hm^2 ,墨西哥约 $26 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ^[32]。污灌条件下土壤柱模拟实验,结果表明表层土中Zn、Cd、Cu、As的质量分数均有少量增加,且其形态稳定性由可变型向易变型转化,同时会导致盐类在土壤中累积^[33]。对津巴布韦哈拉雷市长期污灌的农田土壤及种植作物研究,发现Cu、Zn、Mn、Pb、Cd、Ni和Cr在土壤和玉米中积累量均高于人和牲畜允许摄入量的极限^[34];对印度东加尔各答始于1930年污灌水田(约7 500 hm^2)调查,发现土壤和大米中Cr和Hg质量分数严重超标^[35]。

水资源匮乏推动污灌在我国广泛使用。据农业部对全国污灌区农田的调查,约 $1.4 \times 10^6 \text{ hm}^2$ 的污灌区中,重金属污染占总面积的64.8%,其中轻度污染占46.7%,中度污染占9.7%,严重污染占8.4%^[36]。天津3大污灌区内种植的油菜60%以上受到Cd污染^[37]。沈阳市浑河、蒲河、细河和沈抚灌渠周边农田表层土中Hg、Cd、Zn、As、Cr、Cu、Pb质量分数均值均高于辽宁土壤背景值,大部分样点Cd和Hg严重超出国家土壤环境质量二级标准值^[38]。另外,保定、西安、郑州、兰州、北京、哈尔滨和石

家庄等城市的污灌区表层土均呈现不同程度的重金属污染^[39-40]。

2.3 农用物质施用

农药、化肥、地膜、畜禽粪便和污泥堆肥产品等农用物质的不合理施用, 可导致农田重金属污染^[41-42]。一些农药中含有Hg、As、Cu、Zn等, 如随着西力生消毒种子进入土壤的Hg为 6~9 mg·hm⁻²; 美国密执安州由于经常施用含As农药, 其土壤中As质量分数高达 112 mg·kg⁻¹^[43]。目前, 含As、Hg和Pb的农药已在大部分国家禁用(如中国, 美国, 日本及欧洲各国等)^[44], 但含Cu和Zn的各种杀菌剂(如波尔多液、多宁、碱式氯化铜、福美锌、噻唑锌、代森锌等)还在世界各国农业生产中广泛使用, 每年随农药进入农田的Cu和Zn不容忽视, 如英格兰和威尔士约为 8 t、21 t^[45]; 中国约 5 000 和 1 200 t^[44]。

重金属是肥料中报道最多的污染物质, 其质量分数一般是磷肥>复合肥>钾肥>氮肥。欧洲 12 个国家 196 种磷肥重金属平均质量分数为: $w(\text{Ni})=14.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $w(\text{Cd})=7.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $w(\text{Zn})=166 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $w(\text{Pb})=2.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $w(\text{As})=7.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $w(\text{Cr})=89.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 进入土壤的量和含磷水平紧密相关^[46]。法国农田中Se、Cr和Cd主要来自矿物肥料, 其中磷肥中Cr和Cd质量分数最高^[47]。硝酸铵、磷酸铵、复合肥中As可达 50~60 mg·kg⁻¹, 农用地膜生产过程中加入了含有Cd和Pb热稳定剂, 使用时也会增加农田土壤重金属污染的风险。

畜禽粪便及其堆肥产品长期施用对农田重金属的污染也越来越严重。在畜禽养殖过程中, 除了使用含Cu和Zn的饲料添加剂, 有时还用含As、Cd、Cr、Pb和Hg的添加剂^[48-49], 如义乌、萧山、宁波3地区猪饲料中As质量分数高达110 mg·kg⁻¹^[50]。畜禽粪便中重金属质量分数与饲料直接相关。Nicholson等^[51]对英国183份畜禽饲料和85份动物粪便样品的重金属质量分数测定, 猪不同生长期饲料中Zn和Cu质量分数范围为 150~1 920 mg·kg⁻¹ 和 18~217 mg·kg⁻¹, 禽类饲料中Zn和Cu质量分数范围为28~4 030 mg·kg⁻¹和5~234 mg·kg⁻¹。猪粪中的Zn和Cu专利法实施高于其他粪便, 均值为500和360 mg·kg⁻¹。长期施用畜禽粪便的农田土壤剖面中Cu、Zn、Pb、Cr、As质量分数要高于未施用的对照, 且Cu、Zn超过对照组较大^[52]。另外, 城市污泥中Cr、Pb、Cu、Zn和As极易超过控制标准, 施用可使农田土壤重金属质量分数有不同程度的增加。

2.4 固体废弃物堆放及处置

固体废弃物中重金属极易移动, 以辐射状、漏洞状向周围土壤、水体扩散。对苏北某垃圾堆放场、杭州铬渣堆放区附近农田土壤中重金属质量分数

进行测定, 发现Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、Pb等质量分数均高于当地土壤背景值^[53]。电子电器及其废弃物中含有大量Cu、Zn、Cr、Hg、Cd和Pb等, 对其拆解、回收利用及处置过程中会产生重金属污染。Tang^[54]对台州电子废物拆解点附近农田土壤进行监测分析, 发现重金属超标率为100%, 主要超标元素依次为Cd、Cu、Hg和Zn。对广东省汕头市贵屿镇电子垃圾处理场附近农田土壤中重金属形态分布研究, 发现农田土壤中Cd、Cr、Cu、Pb均超过《土壤环境质量标准》(GB15618—1995) 二级标准^[55]。

3 农田土壤重金属污染修复技术

目前, 世界各国对农田土壤重金属污染修复技术主要包括物理、化学、生物、农业生态和联合修复技术等。

3.1 物理修复技术

3.1.1 工程措施

工程措施主要包括客土、换土和深耕翻土等。深耕翻土用于轻度污染土壤, 而客土和换土是重污染区的常用方法。工程措施具有彻底、稳定的优点, 但工程量大、投资高, 易破坏土体结构, 引起土壤肥力下降, 为避免二次污染, 还要对污染土壤进行集中处理。因此, 只适用于小面积严重污染土壤的修复^[56]。

3.1.2 热脱附

热脱附是对污染土壤进行加热, 将一些具有挥发性的重金属如Hg、As、Se等从土壤中解吸出来的一种方法。Navarro等^[57]用太阳能修复Hg污染的土壤, 热脱附系统由低温(28~280 ℃)和中温(20~502 ℃)太阳能炉组成, 研究表明, 低中温对汞的去除率分别为4.5%~76%和41.3%~87%。高温处理易改变土壤性质, 尤其改变其他共存重金属的存在形式。Huang等^[58]用加热方法处理Hg污染, 在550 ℃时, Hg浓度从1 320 mg·kg⁻¹降低到6 mg·kg⁻¹, 但同时可使土壤中其他重金属的铁-锰氧化物结合态转化成酸溶解态、硫化物及有机结合态和残渣态, 这可能会对土壤环境产生较大影响。该方法工艺简单, 但能耗大, 操作费用高, 且只适用于易挥发的污染物, 脱附的气体需收集处理^[59]。

3.2 化学修复技术

3.2.1 电动修复

电动修复是通过在污染土壤两侧施加直流电压形成电场梯度, 土壤中重金属污染物在电场作用下通过电迁移、电渗流或电泳的方式被带到电极两端, 然后进行集中收集处理, 从而清洁土壤^[60]。该方法特别适合于低渗透的粘土和淤泥土, 可以控制污染物的流动方向。目前, 已经在池体设计、电动过程及其机理、模型建立等方面开展了一些探索性

工作。Lageman^[61]对Pb (300~1 000 mg·kg⁻¹) 和Cu (500~1 000 mg·kg⁻¹) 污染的土壤进行了现场修复, 在70 m×3 m测试区施加10 h·d⁻¹电压43 d, Pb和Cu的去除率分别达到70%和80%。

电动修复是一种原位修复技术, 可同时去除重金属和有机污染物、不搅动土层、操作简单、处理效率高, 是一种经济可行的修复技术, 但易导致土壤理化性质变化。电动修复效率可能因土壤表面颗粒对污染物吸附及电极两端H⁺(正极)和OH⁻(负极)聚集影响而降低^[62]。目前, 各种增强电动修复的技术(如降低土壤pH, 加增强剂)迅速发展, Yeung和Gu对增强技术进行了详细综述和分类^[63]。Gidarakos和Giannis^[64]用0.01 mol·L⁻¹ CH₃COOH或0.01 mol·L⁻¹ 柠檬酸作阴极电解液, 防止Cd以Cd(OH)₂沉淀, 结果表明, 当阴极电解液pH<4.0, 阳极产生大量H⁺, 可解吸土壤颗粒表面吸附Cd²⁺, 提高去除效率。Ryu等^[65]通过改变电解液条件增强Cu、Pb和As污染土壤的电动修复效果, 研究表明HNO₃作为阴极电解液, 能提高对Cu和Pb去除能力, 最大去除率为60.1%和75.1%; NaOH作为阳极电解液能增加阴离子形式As移动性, 去除率可达到43.1%。由于酸碱可导致土壤理化性质变化, 添加诸如螯合剂、络合剂、表面活性剂和氧化/还原剂(H₂O₂、NaMnO₄、KMnO₄、Fe⁰), 使之与重金属形成稳态且在pH较宽范围内可溶的化合物, 通过增强土壤中重金属迁移性达到高效去除的目的^[63]。

3.2.2 淋洗技术

土壤淋洗技术是将水或含有冲洗助剂的螯合剂(柠檬酸、EDTA、DTPA、EDDS)、酸/碱溶液(H₂SO₄、HNO₃)、络合剂(醋酸、醋酸铵、环糊精)、表面活性剂(APG、SDS、SDBS、DDT、鼠李糖脂)等淋洗剂注入到污染土壤或沉积物中, 洗脱和清洗土壤中污染物的过程^[66]。该技术的关键是寻找一种既能提取各种形态的重金属, 又不破坏土壤结构的淋洗液。研究表明, 0.1 mol·L⁻¹ HCl作为淋洗剂, 对Cu、Ni、Pb、Zn的去除率分别为92%、77%、79%、75%^[67]; 常用的人工螯合剂, 如乙二胺四乙酸(EDTA)对Pb和Cd都能达到理想的淋洗效果^[68]; 仇荣亮等利用Na₂EDTA、KI及草酸3种试剂的组合, 采用分步淋洗方法, 对污染土壤中Cd、Cu、Pb、Zn、An及Hg进行化学淋洗, 可使污染土壤中重金属达到环境安全标准^[69]。

大量工程实践表明, 土壤淋洗技术是一种快速、高效的方法^[70]。对于地质粘重、渗透性比较差的土壤修复效果较差。高效淋洗剂价格昂贵, 洗脱废液可能造成土壤和地下水的二次污染^[71]。目前, 可规模化应用的土壤淋洗技术及成套设备研制相

对滞后, 亟待进一步提高和完善。

3.2.3 稳定/固化修复技术

稳定/固化(solidification/stabilization, S/S)土壤修复技术指运用物理或化学的方法将土壤中有害污染物固定起来, 或将污染物转化成化学性质不活泼的形态, 阻止其在环境中迁移、扩散等活动, 从而降低污染物质的毒害程度的修复技术^[72]。玻璃化(vitrification)也属于固化技术, 是把重金属污染土壤置于高温高压下(1 400~2 000 °C), 形成玻璃态物质一种热固化方法。常用固化剂分为4类^[73]: 无机粘结物质(如水泥、石灰等), 有机粘结剂(如沥青等热塑性材料), 热硬化有机聚合物(如尿素、酚醛塑料和环氧化物等), 玻璃质物质。55 gal被高浓度Hg及放射性元素污染的土壤在实验室中使用硫聚合物固化剂进行S/S处理, 处理后浸出毒性实验(TCLP)达到美国EPA相关标准^[59]。Wei等^[74]在300~900 °C条件下, 研究了Cu在矿物上的热固定机理, 吸附或沉积在矿物上的Cu(OH)₂转化为可溶性差、不易被洗脱的CuO而固定在矿物表面, 从而降低其环境风险。

化学固定主要通过加入化学药剂或材料, 并利用其与重金属之间形成不溶性或移动性差、毒性小的物质而降低其在土壤中的生物有效性和迁移性^[75]。已有大量的改良材料, 如多种金属氧化物、黏土矿物、有机质、高分子聚合材料、生物材料被应用^[76]。该技术的关键是寻找价格低廉且环境友好的改良剂。王碧玲等^[77]研究发现磷酸二氢钙使土壤中Pb、Cu、Zn、Cd的有效浓度分别降低99%、97%、96%、98%。Kumpiene等^[78]采用斑脱土[其中w(蒙脱石)=99%]修复As污染土壤, 结果表明, 添加10%斑脱土能够使土壤中As淋溶量减少50%。对粉煤灰固定污染土壤中Cu和Pb的效果, 进行2年跟踪评价, 发现其浸出量下降了99%^[79]。金属氧化物, 尤其铁的氧化物, 因颗粒细小、在较大pH范围内溶解度低, 吸附性能好, 对其作为重金属污染稳定剂开展了广泛的研究。Hanauer等^[80]研究表明添加w(Fe⁰)=1%能有效固定污染土壤中Cu、Cd和Zn, 降低其生物有效性, 降低顺序为Cu>Cd>Zn。

稳定/固化土壤修复技术是原位修复, 简单易行, 但不是一种永久的修复措施, 因只改变了重金属的存在形态, 重金属元素仍保留在土壤中, 容易再度活化产生二次污染。

3.3 生物修复技术

生物修复是指利用特定的生物吸收、转化、清除或降解环境污染物, 实现环境净化、生态效应恢复的生物措施, 主要包括植物修复、微生物修复和动物修复。该方法因具有成本低、操作简单、无二

次污染、处理效果好且能大面积推广应用等优点^[81], 其机理研究及应用前景备受关注。

3.3.1 植物修复

植物修复(phytoremediation)是 20 世纪 80 年代初发展起来的, 是一种利用自然生长或遗传培育植物修复重金属污染土壤的技术总称^[82]。根据其作用机理, 该技术主要包括植物稳定(phytostabilization)、植物挥发(phytovolatilization)和植物提取(phytoextraction)^[83-84]。

(1) 植物稳定

植物稳定是利用具有重金属耐性的植物降低土壤中有毒金属的移动性, 从而降低重金属进入食物链的可能性^[85]。植物稳定主要通过根部累积、沉淀、转化重金属形态, 或通过根表面吸附作用固定重金属, 降低重金属渗漏污染地下水和向四周迁移污染周围环境的风险^[86]。植物根系分泌物能改变土壤根际环境, 可使多价态 Cr、Hg、As 的价态和形态发生改变, 降低其移动性和毒性^[87]。Santibáñez 等^[88]研究智利铜尾矿中黑麦草(*Lolium perenne* Linn)对 Cu、Zn、Mo 和 Cd 等的修复作用, 发现其对重金属的累积主要集中在根部, 向茎叶处转移很少。东方香蒲对土壤中 As、Cd、Pb 的累积主要在根部, 其累积量可达 31.69、35.12、87.12 mg·kg⁻¹, 茎叶中仅为 2.06、2.83、20.18 mg·kg⁻¹。因此, 东方香蒲可作为 As、Cd、Pb 污染土壤植物稳定修复的潜在目标植物之一^[89]。

目前, 利用麻疯树、芦苇、芦竹、荻、五节芒、纤维大麻、芥菜和红麻等经济植物, 对重金属污染农田进行植物修复, 有利于实现生态、环境效益的统一^[90-91]。植物稳定修复只限制重金属的移动性, 把其保留在土壤中, 存在潜在风险。植物稳定修复若与原位化学钝化技术相结合可能会显示更大的应用潜力。

(2) 植物挥发

植物挥发是利用植物根系吸收金属, 将其转化为气态物质挥发到大气中, 以降低土壤污染, 但易造成二次污染。目前对 Hg 和 Se 研究较多。Rugh 等^[92]将细菌 Hg 还原酶基因转入拟南芥(*Arabidopsis thaliana*), 获得转基因植物的耐 Hg 能力大大提高, 且能将能从土壤中吸收的 Hg 还原为 Hg⁰。同时表达 MerA 和 MerB 转基因烟叶能通过叶绿体加快对 Hg 的吸收^[93]。目前, 通过转基因植物控制重金属单质挥发、促进植物提取效果是今后研究的重点。

(3) 植物提取

植物提取是利用植物从土壤中吸取一种或几种重金属污染物, 并将其转移、贮存到地上部分, 随后收割地上部并进行集中处理, 达到降低或去除

土壤重金属污染的目的^[94]。植物提应用的关键在于筛选具有高产和高去污能力的植物。到目前为止, 国内外共发现超富集植物约 450 余种, 其中 Ni 超富集植物最多, 约 320 种; Cu 超富集植物 34 种、Co 超富集植物 34 种、Zn 超富集植物 18 种、Se 超富集植物 20 种、Pb 超富集植物 14 种、Mn 超富集植物 9 种、As 超富集植物 5 种^[95]。自上世纪 90 年代后期以来, 我国已经发现了不少超富集植物, 如 As 超富集植物蜈蚣草^[96]、大叶井口边草^[97], Cd/Zn 超富集的东南景天^[98]、圆锥南芥^[99]、天蓝遏兰菜^[95], Mn 超富集的商陆^[100], Cd 超富集的龙葵^[101]等。

木本植物、蔬菜和农作物对重金属也有一定的富集能力。栾以玲等^[102]对栖霞矿区各树种综合富集 Pb、Zn、Cd 的能力测定, 结果表明, 白榆(*Ulmus pumila* L)、泡桐(*Paulownia fortune*)和构树(*Broussonetia papyrifera*)富集能力最强。Marchiol 等^[103]通过盆栽实验研究了重金属复合污染土壤中油菜(*Brassica napus*)和萝卜(*Raphanus sativus*)对重金属耐性和提取能力, 萝卜要强于油菜。Murakami 等^[104]研究了水稻(*Oryza sativa* L.)、大豆(*Glycine max* L. Merr.)和玉米(*Zea mays* L.)对受轻度和中度污染土壤中 Cu、Pb、Zn 的富集能力, 发现玉米和水稻对 Cu 提取效果较好, 大豆对 Zn 提取效果更佳。

草本与木本的联合修复可有效提高重金属提取和修复效率, 缩短修复周期^[105]。Jiang 等^[106]选取超富集植物东南景天(*Sedum alfredii*)和玉米(*Zea mays*), 遏蓝菜(*Thlaspi caerulescens*)和黑麦草(*Lolium perenne*), 通过水培和盆栽实验, 在污染土壤中进行套种, 证实了不同植物间联合修复的可行性, 研究结果发现虽然超积累植物生物量减小, 但重金属总提取量有所增加。赖发英等^[107]采用实验小区的方法, 研究了乔、灌、草多层次植物对重金属污染农田土壤的修复作用。结果表明, 利用木本和草本植物立体模式来净化污染面积较大的土壤, 效果明显, 是治理重金属复合污染的一条新途径。

目前重金属污染农田的植物修复技术还处于田间试验与示范阶段, 尚未做到大规模推广, 对修复成本、修复植物后续处置风险等环节也尚未进行系统评价, 因此还需更多的大田实验数据来支撑这项技术的研究和推广。

3.3.2 微生物修复

微生物修复是利用活性微生物对重金属吸附或转化为低毒产物, 从而降低重金属污染程度^[108]。用于修复的菌种主要有细菌、真菌和放线菌。Srivastava 等^[109]用黑曲霉去除模拟土柱中 Cr(VI), 结果发现, 土壤含水量为田间持水量时, 土壤中 Cr(VI)质量分数为 250 mg·kg⁻¹, 15 d 内 Cr(VI)去除

率为75%。微生物能氧化土壤中多种重金属元素,一些自养细菌如硫-铁杆菌类(*Thiobacillusferrobacillus*)能氧化 As^{3+} 、 Cu^+ 、 Mo^{4+} 、 Fe^{2+} 等。假单胞杆菌(*Pseudomonas*)能使 As^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Fe^{2+} 等发生氧化,降低其活性^[110]。筛选具有重金属抗性的土著微生物更能适应土壤的生态条件。Polti等^[111]从甘蔗中筛选的放线菌(*Streptomyces sp.* MC1),在7 d不加任何营养物质的条件下,可将土壤中 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI)生物利用率,有效减少90%,因此,*Streptomyces sp.* MC1在重金属污染修复和生物技术改进方面提供了非常有用的证据。Macaskie等^[112]分离的*Citrobacter*,具有一种抗Cd的酸性磷酸酯酶,可分解有机2-磷酸甘油,产生 HPO_4 与 Cd^{2+} 形成 CdHPO_4 沉淀。从海洋中分离具有Hg抗性的*Pseudomonas putida* SP-1在Hg污染修复中能使89%的Hg得到挥发^[113]。

从目前来看,微生物修复是最具发展潜力和应用前景的技术,但微生物个体微小,难以从土壤中分离,还存在与修复现场土著菌株竞争等。因此,驯化和筛选高效菌株,构建菌种库,优化组合修复技术(如动物-微生物、植物-微生物等),将是未来研究的重点。

3.3.3 动物修复

动物修复是利用土壤中某些低等动物(如蚯蚓和鼠类等)吸收土壤中重金属这一特性,通过习居土壤动物或投放高富集动物对土壤重金属的吸收和转移,后采用电激、灌水等方法从土壤中驱赶出这些动物集中处理,从而降低污染土壤中重金属质量分数的方法。伏小勇等^[114]发现蚯蚓对土壤中重金属的吸收能力为: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Hg}$ 。同时蚯蚓还可改良土壤,保持土壤肥力。马正学等^[115]发现了腐生波豆虫(*Bodoputrinus*)和梅氏扁豆虫(*Phacodiniummetchni-coffi*)对Pb具有很高的富集量。

动物修复技术不能处理高浓度重金属污染土壤,除蚯蚓外,对于其他也具有很强修复能力的土壤动物有待于进行深入研究。

3.4 农业生态修复技术

农业生态修复主要包括两个方面:一是农艺修复措施。包括改变耕作制度,调整作物品种,种植不进入食物链的植物,选择能降低土壤重金属污染的化肥,或增施能固定重金属的有机肥等措施,来降低土壤重金属污染;另外在污染严重情况下施肥、使用农药、搭配种植等农艺措施,可显著增加植物对农田中重金属的吸收,从而提高植物修复效率^[116]。二是生态修复。通过调节诸如土壤水分、养分、pH值和氧化还原状况及气温、湿度等生态因子,实现对污染物所处环境介质的调控。该技术成熟、

成本较低、对土壤环境扰动较小等优点,但修复周期长,效果不显著。

3.5 联合修复技术

目前研究较多的联合技术包括生物联合技术、物理化学联合技术和物理化学—生物联合技术。

植物与微生物的联合修复,特别是植物根系与根际微生物的联合作用,已经在实验室和小规模的修复中取得了良好效果。通过对蜈蚣草-微生物联合修复土壤As污染的研究,发现*Comamonas sp.* Ts37和*Delftia sp.* Ts41能显著减少闭蓄态砷的质量分数,菌根菌能显著提高土壤有效砷含量^[117],接种丛枝菌根(AM)可提高植物地上部生物量,还能增加地上部对As的吸收量^[118]。成杰民等^[119]研究了蚯蚓-菌根相互作用对土壤、植物系统中Cd的迁移转化作用,结果表明蚯蚓增加了黑麦草根部分Cd的积累,菌根促进了Cd从黑麦草根部分向地上部转移,二者具有协同作用。

化学淋洗和深层固定联合技术是一种有效的重金属污染土壤修复方法。卫泽斌等^[120]用化学试剂淋洗铅锌污染水稻土壤,并通过深层土壤添加固定剂(CaO 和 FeCl_3)进行固定。研究表明耕作层污染土壤淋洗出的重金属可被 FeCl_3 在深层土壤固定,不易被后期降水再淋洗出来,能很好地控制对地下水环境风险,实现重金属污染土壤的修复和安全利用。物理化学和植物联合修复也开展了相关研究,如仓龙等^[121]采用温室盆栽试验,研究黑麦草在水平交换电场和EDDS(乙二胺二琥珀酸)螯合诱导作用下,对污染土壤中Cu/Zn的吸收,结果表明:交换电场和EDDS的联合作用时,Cu/Zn易集于土壤中部,利于植物对Cu/Zn的吸收。黄细花等^[122]采用套种和化学淋洗对Zn/Pb/Cd复合污染土壤修复能力进行研究,结果表明,经过两季(约9个月)联合处理后,土壤中Cd、Zn和Pb的降低率分别达到27.8%~44.6%、12.6%~16.5%和3.6%~5.7%。EDDS混合试剂能促进东南景天吸收Zn和Cd,但不能有效淋洗出Pb。在该套种加淋洗技术中,主要靠植物提取去除Zn和Cd,主要靠淋洗去除Pb。套种+淋洗能加快土壤修复,且可能解决复合污染问题。

联合修复技术虽然已经开展了相关研究,但并没有大规模应用,且各种技术之间的相互间作用还需深入研究。

4 研究展望

随着对农田土壤重金属污染认识的深入以及对环境保护和人类健康要求的提高,对农田土壤修复也就提出了更高的要求。单一修复技术很难对复合污染进行理想的修复,因此如何将各种修复技术进行合理的结合,真正在土壤污染修复方面取得突

破性进展, 成为未来的发展趋势, 但联合修复技术还存在着以下几方面的问题:

(1) 土壤重金属污染呈现多样性和地域性, 同时修复技术也有选择性, 需要在现有研究基础上, 结合经济成本, 研究适合不同污染类型的联合技术。

(2) 生物资源丰富, 修复重金属污染土壤具有不可替代的优势。今后需要在超富集植物、高抗性的富集微生物和土壤动物资源的优异种质发掘进行研究, 同时充分运用基因工程等先进技术培育, 利用分子生物技术提高生物修复的实用性。

(3) 各种修复技术实施后, 对土壤土著生物的影响以及修复生物对生物多样性带来的威胁、农产品安全问题的研究, 修复带来的生态风险及风险控制措施是重金属修复技术中必须要深入研究的问题。

(4) 目前研究主要集中在实验室或小规模试验上, 应加强系统化的大田试验研究。

参考文献:

- [1] 李法云, 藏树良, 罗义. 污染土壤生物修复技术研究[J]. 生态学杂志, 2003, 22(1): 35-39.
- [2] LEŠTAN D, LUO C L, LI X D. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review[J]. Environmental Pollution, 2008, 153(1): 3-13.
- [3] 陈平, 陈研, 白璐. 日本土壤环境质量标准与污染现状[J]. 中国环境监测, 2004, 20(4): 63-67.
- [4] 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.
- [5] WENZEL W W, UNTERBRUNNER R, SOEER P, et al. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments[J]. Plant Soil, 2003, 249 (1): 83-96.
- [6] RAJKUMAR M, PRASAD M N V, FREITAS H, et al. Biotechnological applications of serpentine bacteria for phytoremediation of heavy metals[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2009, 29(2): 120-130.
- [7] CAI Q, LONG M L, ZHU M, et al. Food chain transfer of cadmium and lead to cattle in a lead-zinc smelter in Guizhou[J]. China. Environmental Pollution, 2009, 157(11): 3078-3082.
- [8] WEI B G, YANG L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. Microchemical Journal, 2010, 94 (2): 99-107.
- [9] 傅国伟. 中国水土重金属污染的防治对策[J]. 中国环境科学, 2012, 2(2): 373-376.
- [10] LIU W, ZHAO J Z, OUYANG Z Y, et al. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China[J]. Environment International, 2005, 31(6): 805-812.
- [11] LI J, LU Y, YIN W, et al. Distribution of heavy metals in agricultural soils near a petrochemical complex in Guangzhou, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 153 (1-4): 365-375.
- [12] 刘重芑, 尚英男, 尹观. 成都市农业土壤重金属污染特征初步研究[J]. 广东微量元素科学, 2006, 13(3): 41-45.
- [13] LIU W X, SHEN L F, LIU J W, et al. Uptake of toxic heavy metals by rice (*Oryza sativa* L.) cultivated in the agricultural soils near Zhengzhou City, People's Republic of China[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 79(2): 209-213.
- [14] HUANG S S, LIAO Q L, HUA M, et al. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soils in Yangzhong district, Jiangsu Province, China[J]. Chemosphere, 2007, 67(11): 2148-2155.
- [15] ZHAO Y F, SHI X Z, HUANG B, et al. Spatial distribution of heavy metals in agricultural soils of an industry-based peri-urban area in Wuxi, China[J]. Pedosphere, 2007, 17 (1): 44-51.
- [16] 刘红侠, 韩宝平, 郝达平. 徐州市北郊农业土壤重金属污染评价[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14(1): 159-161.
- [17] 罗永清, 陈银萍, 陶玲, 等. 兰州市农田土壤重金属污染评价与研究[J]. 甘肃农业大学学报, 2011, 1: 98-104.
- [18] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [19] 黄顺生, 吴新民, 颜朝阳, 等. 南京城市土壤重金属含量及空间分布特征[J]. 城市环境与城市生态, 2007, 20(4): 1-4.
- [20] 谢小进, 康建成, 闫国东, 等. 黄浦江中上游地区农用土壤重金属含量特征分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(8): 1110-1117.
- [21] 陆安祥, 孙江, 王纪华, 等. 北京农田土壤重金属年际变化及其特征分析[J]. 中国农业科学, 2011, 44(18): 3778-3789.
- [22] 张铭杰, 张璇, 秦佩恒, 等. 深圳市土壤表层汞污染等级结构与空间特征分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(12): 1645-1949.
- [23] 孙建光, 高俊莲, 徐晶, 等. 微生物分子生态学方法预警农田重金属污染的研究进展[J]. 植物营养与肥料科学, 2007, 13(2): 338-343.
- [24] BERMUDEZ M A, JASANC R, PLÁ R, et al. Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: their relationship with topsoil and wheat element composition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 30(213-214): 447-456.
- [25] KONG S F, LU B, JI Y Q, et al. Levels, risk assessment and sources of PM₁₀ fraction heavy metals in four types dust from a coal-based city[J]. Microchemical Journal, 2011, 98(2): 280-290.
- [26] HANG X S, WANG H Y, ZHOU J M. Soil heavy-metal distribution and transference to soybeans surrounding an electroplating factory[J]. Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science, 2010, 60(2): 144-151.
- [27] ZHANG H, WANG Z F, ZHANG Y L, et al. The effects of the Qinghai-Tibet railway on heavy metals enrichment in soils[J]. Science of the Total Environment, 2012, 15(439): 240-248.
- [28] 赵阳, 于瑞莲, 胡恭任, 张雪琴, 等. 泉州市 324 国道泉州至塘头段路旁土壤中重金属来源分析[J]. 土壤通报, 2011, 42(3): 742-746.
- [29] 陈景辉, 卢新卫, 翟萌. 西安城市路边土壤重金属来源与潜在风险[J]. 应用生态学报, 2011, 22(7): 1810-1816.
- [30] SHARMA R K, AGRAWAL M, MARSHALL F M. Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) contamination of vegetables in urban India: A case study in Varanasi[J]. Environmental Pollution, 2008, 154(2): 254-263.
- [31] AATSE(Australian Academy of Technological Sciences and Engineering), Water Recycling in Australia. AATSE, Victoria, Australia. 2004.
- [32] MASONA C, MAPFAIRE L, MAPURAZI S, et al. Assessment of Heavy Metal Accumulation in Wastewater Irrigated Soil and Uptake by Maize Plants (*Zea Mays* L.) at Firle Farm in Harare[J]. Journal of

- Sustainable Development, 2011, 4(6): 132-137.
- [33] 杜娟, 范瑜, 钱新. 再生水灌溉对土壤中重金属形态及分布的影响[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(9): 58-65.
- [34] PEDRERO F, KALAVROUZOTIS I, ALARCÓ J J, et al. Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture-Review of some practices in Spain and Greece[J]. Agricultural Water Management, 2010, 97(9): 1233-1241.
- [35] MUKHERJEE V, GUPTA G. Wastewater Irrigation, Heavy Metals and the Profitability of Rice Cultivation-Investigating the East Calcutta Wetlands in India[J]. Policy Brief, 2011: 1-4.
- [36] 王海慧, 郇恒福, 罗瑛, 等. 土壤重金属污染及植物修复技术[J]. 中国农学通报, 2009, 25(11): 210-214.
- [37] 王婷, 王静, 孙红文, 等. 天津农田土壤镉和汞污染及有效态提取剂筛选[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1): 119-124.
- [38] 吴学丽, 杨永亮, 徐清, 等. 沈阳地区河流灌渠沿岸农田表层土壤中重金属的污染现状评价[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 282-288.
- [39] 王国利, 刘长仲, 卢子扬, 等. 白银市污水灌溉对农田土壤质量的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2006, 41(1): 79-82.
- [40] 杨军, 陈同斌, 雷梅, 等. 北京市再生水灌溉对土壤、农作物的重金属污染风险[J]. 自然资源学报, 2011, 26(2): 209-217.
- [41] NZIGUHEBA G, SMOLDERS E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries[J]. Science of the Total Environment, 2008, 390(1): 53-57.
- [42] CARBONELL G, DE IMPERIAL R M, TORRIJOS M, et al. Effects of municipal solid waste compost and mineral fertilizer amendments on soil properties and heavy metals distribution in maize plants (*Zea mays* L.)[J]. Chemosphere, 2011, 85 (10): 1614-1623.
- [43] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2004, 35(3): 365-370.
- [44] LUO L, MA Y B, ZHANG S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90 (8): 2524-2530.
- [45] NICOLSONA F A, SMITH S R, ALLOWAY B J, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales[J]. Science of the Total Environment, 2003, 311(1-3): 205-219.
- [46] NZIGUHEBA G, SMOLDERS E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries[J]. Science of the Total Environment, 2008, 390(1): 53-57.
- [47] BELON E, BOISSON M, DEPORTES I Z. An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils[J]. Science of the Total Environment, 2012, 439 (15): 87-95.
- [48] HÖLZEL C S, MÜLLER C, HARMS K S, et al. Heavy metals in liquid pig manure in light of bacterial antimicrobial resistance[J]. Environmental Research, 2012, 113: 21-27.
- [49] 陈苗, 崔岩山. 畜禽固废沼肥中重金属来源及其生物有效性研究进展[J]. 土壤通报, 2012, 43(1): 251-256.
- [50] 王瑾, 韩剑众. 饲料中重金属和抗生素对土壤和蔬菜的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24: 90-93.
- [51] NICHOLSON F A, CHAMBERS B J, WILLIAM J R, et al. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales[J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1): 23-31.
- [52] 叶必雄, 刘圆, 虞江萍, 等. 施用不同畜禽粪便土壤剖面中重金属分布特征[J]. 地理科学进展, 2012, 31(12): 1708-1714.
- [53] 包丹丹, 李恋卿, 潘根兴, 等. 垃圾堆放场周边土壤重金属含量的分析及污染评价[J]. 土壤通报, 2011, 42(1): 185-189.
- [54] TANG X J, CHEN C F, SHI D Z, et al. Heavy metal and persistent organic compound contamination in soil from Wenling: an emerging e-waste recycling city in Taizhou area, China[J]. Journal of Hazardous Materials. 2010, 173(1-3): 653-660
- [55] 林文杰, 吴荣华, 郑泽纯, 等. 贵屿电子垃圾处理对河流底泥及土壤重金属污染[J]. 生态环境学报, 2011, 20(1): 160-163
- [56] 杨海琳. 土壤重金属污染修复的研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(6): 130-135.
- [57] NAVARRO A, CAÑADAS I, MARTINEZ D, et al. Application of solar thermal desorption to remediation of mercury-contaminated soils[J]. Solar Energy, 2009, 83(8): 1405-1414.
- [58] HUANG Y T, HSEU Z Y, HSI H C. Influences of thermal decontamination on mercury removal, soil properties, and repartitioning of coexisting heavy metals[J]. Chemosphere, 2011, 84 (9): 1244-1249.
- [59] WANG J X, FENG X B, ANDERSON C W N, et al. Remediation of mercury contaminated sites-A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 221-222: 1-18.
- [60] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Principles of Electrokinetic Remediation[J]. Environmental Science Technology, 1993, 27(13): 2638-2647.
- [61] LAGEMAN R. Electrorotation application in the Netherlands[J]. Environmental Science Technology, 1993, 27(13): 2648-2650.
- [62] GOMES H I, DIAS-FERRIRA C, RIBERO A B. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies[J]. Chemosphere, 2012, 87(10): 1077-1090.
- [63] YEUNG A T, GU Y Y. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195(15): 11-29.
- [64] GIDARAKOS E, GIANNIS A. Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH[J]. Water Air Soil Pollution, 2006, 172(1-4): 295-312.
- [65] RYU B G, PARK G Y, YANG J W, et al. Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 79(2): 170-176.
- [66] PENG J F, SONG Y H, YUAN P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161 (2-3): 633-640.
- [67] TUIN B J W, TELS M. Removing heavy metals from contaminated clay soils by extraction with hydrochloric acid, edta or hypochlorite solutions[J]. Environmental Technology, 1990, 11(11): 1039-1052.
- [68] 吕青松, 煜峰, 杨帆, 等. 重金属污染土壤淋洗技术研究进展[J]. 甘肃农业科技, 2010, 3: 33-37.
- [69] 仇荣亮, 邹泽李, 董汉英, 等. 一种用于重金属和砷汞污染土壤的化学淋洗修复方法: 中国, CN101362145[P]. 2009-02-11.
- [70] 李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30(3): 596-602.
- [71] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 1-31.
- [72] 郝汉舟, 陈同斌, 靳孟贵, 等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, 22(3): 816-824.
- [73] GLASSER F P. Fundamental aspect of cement solidification and stabilization[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 52(2-3): 151-170.

- [74] WEI Y, YANG Y, CHENG N. Study of thermally immobilized Cu in analogue minerals of contaminated soils[J]. Environmental Science Technology, 2001, 35(2): 416-421.
- [75] 孙小峰, 吴龙华, 骆永明. 有机修复剂在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 应用生态学报, 2006, 17(6): 1123-1128.
- [76] 周东美, 郝秀珍, 薛艳, 等. 污染土壤的修复技术研究进展[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 232-242.
- [77] 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.
- [78] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review[J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215-225.
- [79] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of Pb and Cu-contaminated soils using coal fly ash and peat[J]. Environmental Pollution, 2007, 145(1): 365-373.
- [80] HANAUER T, FELIX-HENNINGSSEN P, STEFFENS D, et al. In situ stabilization of metals (Cu, Cd, and Zn) in contaminated soils in the region of Bolnisi, Georgia[J]. Plant and Soil, 2011, 341(1-2): 193-208.
- [81] 朱兰保, 盛蒂. 重金属污染土壤生物修复技术研究进展[J]. 工业安全与环保, 2011, 37(2): 20-21.
- [82] SALT D E, BLAYLOCK M, NAN DA-KUMAR P B A, et al. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. Nature Biotechnology, 1995, 13: 468-474.
- [83] MARQUES A P G C, RANGEL A O S S, CASTRO P M L. Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009, 39(8): 622-654.
- [84] FULEKAR M H, SINGH A, BHADURI A M. Genetic engineering strategies for enhancing phytoremediation of heavy metals[J]. African Journal of Biotechnology, 2009, 8(4): 529-535.
- [85] RAJKUMAR M, SANDHYA S, PRASAD M N V, et al. Perspectives of plant-associated microbes in heavy metal phytoremediation[J]. Biotechnology Advances, 2012, 30(6): 1562-1574.
- [86] ERAKHRUMEN A A. Phytoremediation: an environmentally sound technology for pollution prevention, control and remediation in developing countries[J]. Educational Research and Reviews, 2007, 2(7): 151-156.
- [87] WU G, KANG H, ZHANG X, 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.
- [88] SANTIBÁÑEZ C, VERDUGO C, GINOCCHIO R, et al. Phytostabilization of copper mine tailings with biosolids: Implications for metal uptake and productivity of *Lolium perenne*[J]. Science of the Total Environment, 2008, 395(1): 1-10.
- [89] 王凤永, 郭朝晖, 苗旭峰. 东方香蒲 (*Typha orientalis Presl*) 对重度污染土壤中 As、Cd、Pb 的耐性与累积特征[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10): 1966-1971.
- [90] 余海波, 周守标, 宋静, 等. 铜尾矿库能源植物稳定化修复过程中定居植物多样性研究[J]. 中国农学通报, 2010, 26(18): 341-346.
- [91] 胡鹏杰, 吴龙华, 骆永明. 重金属污染土壤及场地的植物修复技术发展与应用[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(3): 39-42.
- [92] RUGH C L, WILDE H D, STACK N M, et al. Mercuric ion reduction and resistance in transgenic *Arabidopsis thaliana* plants expressing a modified bacterial *merA* gene[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1996, 93: 3182-3187.
- [93] HUSSEIN H S, RUIZ O N, TERRY N, et al. Phytoremediation of mercury and organomercurials in chloroplast transgenic plants: enhanced root uptake, translocation to shoots, and volatilization[J]. Environmental Science Technology, 2007, 41(24): 8439-8446.
- [94] TANGAHU B V, ABDULLAH S R S, BASRUI H, et al. A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation[J]. International Journal of Chemical Engineering, 2011: 1-31.
- [95] BHARGAVA A, CARMONA F F, BHARGAVA M, et al. Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 105: 103-120.
- [96] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 等. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征[J]. 科学通报, 2002, 47(3): 207-210.
- [97] 韦韩阳, 陈同斌, 黄泽春, 等. 大叶井边草——一种新发现的富集砷的植物[J]. 生态学报, 2002, 22(5): 777-778.
- [98] 杨肖娥, 龙新宪, 倪吾钟, 等. 东南景天(*Sedum alfredii* H) 一种新的超积累植物[J]. 科学通报, 2002, 47(13): 1003-1006.
- [99] 汤叶涛, 仇荣亮, 曾晓雯, 等. 一种新的多金属超富集植物——圆锥南芥(*Arabis paniculata* L.)[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 135-136.
- [100] 薛生国, 陈英旭, 林琦, 等. 中国首次发现的锰超积累植物——商陆[J]. 生态学报, 2003, 23(5): 935-937.
- [101] 魏树和, 周启星, 王新, 等. 一种新发现的镉超积累植物龙葵(*Solanum nigrum* L.)[J]. 科学通报, 2004, 49(24): 2568-2573.
- [102] 栾以玲, 姜志林, 吴永刚. 栖霞山矿区植物对重金属元素富集能力的探讨[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2008, 32(6): 69-72.
- [103] MARCHIOL L, ASSOLARI S, SACCO P, et al. Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassica napus*) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil[J]. Environmental Pollution, 2004, 132(1): 21-27.
- [104] MURAKAMI M, AE N. Potential for phytoextraction of copper, lead, and zinc by rice (*Oryza sativa* L.), soybean (*Glycine max* L.) Merr., and maize (*Zea mays* L.)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 1185-1192.
- [105] 贺庭, 刘婕, 朱宇恩, 等. 重金属污染土壤木本—草本联合修复研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(11): 237-242.
- [106] JIANG C, WU Q, STERCHEMAN T, et al. Co-planting can phytoextract similar amounts of cadmium and zinc to mono-cropping from contaminated soils[J]. Ecological Engineering, 2010, 36(4): 391-395.
- [107] 赖发英, 赖明, 曾小钦, 等. 立体式植物修复受重金属污染农田土壤的探讨[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(5): 382-384.
- [108] FARHADIAN M, VACHELARD C, DUCHEN D, et al. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(13): 5296-5308.
- [109] SRIVASTAVA S, THAKUR B I S. Evaluation of bioremediation and detoxification potentiality of *Aspergillus niger* for removal of hexavalent chromium in soil microcosm [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2006, 38(7): 1904-1911.
- [110] 滕应, 骆永明, 李振高. 污染土壤的微生物修复原理与技术进展[J]. 土壤, 2007, 39(4): 497-502.
- [111] POLTI M A, GARCÍA, R O, AMOROSO M J, et al. Bioremediation of chromium(VI) contaminated soil by *Streptomyces* sp. MC1[J]. Journal of Basic Microbiology, 2009, 49(3): 285-292.

- [112] MACASKIE L E, DEAN A C R, CHEETHAN A K, et al. Cadmium accumulation by a citrobacter sp.: The chemical nature of the accumulated metal precipitate and its location on the bacterial cells[J]. Journal of General Microbiology, 1987, 133: 539-544.
- [113] ZHANG W, CHEN L, LIU D. Characterization of a marine-isolated mercuryresistant *Pseudomonas putida* strain SP1 and its potential application in marine mercury reduction[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 93(3): 1305-1314.
- [114] 伏小勇, 秦赏, 杨柳. 蚯蚓对土壤中重金属的富集作用研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1): 78-83.
- [115] 马正学, 龚大洁, 宁应之, 等. 铅锌矿采废废物污染对土壤原生动物的影响[J]. 甘肃科学学报, 2002, 14(3): 53-57.
- [116] 王林, 周启星. 农艺措施强化重金属污染土壤的植物修复[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(3): 772-777.
- [117] 吴佳, 谢明吉, 杨倩. 砷污染微生物修复的进展研究[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 817-824.
- [118] YU Y, ZHANG S, HUANG H, et al. Arsenic accumulation and speciation in maize as affected by inoculation with arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus mosseae*[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(9): 3695-3701.
- [119] 成杰民, 俞协治, 黄铭洪. 蚯蚓-菌根相互作用对土壤、植物系统中Cd迁移转化的影响[J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 228-23.
- [120] 卫泽斌, 郭晓方, 吴启堂. 化学淋洗和深层土壤固定联合技术修复重金属污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(2): 407-408.
- [121] 仓龙, 周东美, 吴丹亚. 水平交换电场与EDDS螯合诱导植物联合修复Cu/Zn污染土壤[J]. 土壤学报, 2009, 46(4): 729-735.
- [122] 黄细花, 卫泽斌, 郭晓方. 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.

Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil

FAN Ting, YE Wenling, CHEN Haiyan, LU Hongjuan, ZHANG Yinghui,
LI Dingxin, TANG Ziyang, MA Youhua*

College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

Abstract: Heavy-metal pollution represents an important environmental problem due to the toxic effects of metals, and their accumulation throughout the food chain leads to serious ecological and health problems. As the wide use of pesticides, chemical fertilizers, and rapid industrialization, more and more agricultural soils were polluted by heavy metals (HMs). It is great important to make researches on the status and remediation technologies of agricultural soil heavy metal pollution, which contributes to improving the safety of agricultural products. Disposal of solid waste, deposition of air-borne industrial wastes, sewage irrigation and the growing unreasonable use of agricultural chemicals such as pesticides, herbicides and fertilizers were the sources of HMs contamination of agricultural soil. The current researches and application situations of remediation technologies, including physical and chemical, biological, ecological agriculture and combined remediation technology, which were reviewed at home and abroad. This review focuses on the principle, remediation conditions, application examples, and merits or demerits of the various remediation methods. Great emphasis was laid on the discussion of the mechanism and application of phytoremediation. The combined remediation technology of herb and xylophyta, which had high remediation efficiency, would be a new way for remediation the compound HMs pollution. Finally, based on the analysis of existing researches, the combined remediation technology, such as co-biological, physical-chemical, physical-chemical and biological combined technology, which could overcome the disadvantages of single method, enhancing the remediation efficiency and costing reasonable. As the above concluded, in the future it should further research on the interaction mechanism among the combined remediation technology, to provide the scientific basis for the comprehensive management and remediation on agricultural soil of heavy metal pollution.

Key words: agricultural soil; heavy metals; pollution; remediation technology