



重毒性铅污染土壤清洁高效修复研究进展

肖龙恒 唐续龙 卢光华 张颖 郭敏 张梅

Research progress in cleaning and efficient remediation of heavy, toxic, lead-contaminated soil

XIAO Long-heng, TANG Xu-long, LU Guang-hua, ZHANG Ying, GUO Min, ZHANG Mei

引用本文:

肖龙恒, 唐续龙, 卢光华, 张颖, 郭敏, 张梅. 重毒性铅污染土壤清洁高效修复研究进展[J]. 工程科学学报, 2022, 44(2): 289–304. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2021.04.08.002

XIAO Long-heng, TANG Xu-long, LU Guang-hua, ZHANG Ying, GUO Min, ZHANG Mei. Research progress in cleaning and efficient remediation of heavy, toxic, lead-contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(2): 289–304. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2021.04.08.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.04.08.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铬污染毒性土壤清洁修复研究进展与综合评价

Research progress on remediation technologies of chromium-contaminated soil: a review

工程科学学报. 2018, 40(11): 1275 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.11.001>

汞污染土壤修复技术的研究进展

Review of research progress on the remediation technology of mercury contaminated soil

工程科学学报. 2017, 39(1): 1 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.01.001>

典型钒矿冶炼厂区域土壤重金属污染及陆生植物富集能力

Analysis of heavy metal contamination in the soil and enrichment capabilities of terrestrial plants around a typical vanadium smelter area

工程科学学报. 2020, 42(3): 302 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.04.23.001>

锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展

Research progress in the recovery of valuable metals from zinc leaching residue and its total material utilization

工程科学学报. 2020, 42(11): 1400 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.16.004>

月球原位利用技术研究进展

Research progress in the *in-situ* utilization of lunar soil

工程科学学报. 2021, 43(11): 1433 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.01.26.003>

钢铁行业烧结烟气多污染物协同净化技术研究进展

A critical review on the research progress of multi-pollutant collaborative control technologies of sintering flue gas in the iron and steel industry

工程科学学报. 2018, 40(7): 767 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.07.001>

重毒性铅污染土壤清洁高效修复研究进展

肖龙恒^{1,2)}, 唐续龙³⁾, 卢光华⁴⁾, 张颖¹⁾, 郭敏^{1,2)}, 张梅^{1,2)}✉

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083 3) 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038 4) 中冶建筑研究总院有限公司, 北京 100088

✉通信作者, E-mail: zhangmei@ustb.edu.cn

摘 要 在介绍了铅元素污染背景、现状与危害的基础上, 对土壤中铅的来源、赋存形式及其提取方法进行了详细介绍。结合土壤修复技术研究现状, 对三大修复方法如物理、化学及生物修复法进行了系统综述, 并从效率、适用性、经济性等方面评估了 3 种修复方法的优势与劣势, 发现化学修复最适合重毒性铅污染治理。随之对化学淋洗法和固定化/稳定法作了详细介绍, 探讨并评价了不同种类淋洗剂和固化剂的修复机制、修复效果、适用性和应用前景等。最后对未来重毒性铅污染土壤清洁高效修复提出了展望, 修复方法应尽量减少对土壤的破坏; 对高铅污染土壤来说联合修复技术的发展是土壤修复富有潜力的发展方向; 应当尽可能地确定铅污染土壤修复机制, 实现定向修复; 同时应加强多功能复合材料的研发。

关键词 铅污染土壤; 修复方法; 化学淋洗法; 固定化/稳定法; 高浓度铅

分类号 X-1; X53

Research progress in cleaning and efficient remediation of heavy, toxic, lead-contaminated soil

XIAO Long-heng^{1,2)}, TANG Xu-long³⁾, LU Guang-hua⁴⁾, ZHANG Ying¹⁾, GUO Min^{1,2)}, ZHANG Mei^{1,2)}✉

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3) The China ENFI Engineering Co., Ltd, Beijing 100038, China

4) Central Research Institute of Building and Construction Co., Ltd, MCC Group, Beijing 100088, China

✉ Corresponding author, E-mail: zhangmei@ustb.edu.cn

ABSTRACT With the rapid development of industrialization and human civilization, the soil polluted by heavy, toxic lead is becoming increasingly severe worldwide. Thus, it is imperative to control soil pollution due to lead. In this paper, the background, status, and harm of lead-polluted soil were introduced, and the source, mode of occurrence, and extraction of lead from the soil were depicted in detail. Based on the current soil remediation technology, three major methods, namely, physical, chemical, and bioremediation, have been systematically reviewed, and their advantages and disadvantages from the aspects of efficiency, applicability, and economy were evaluated and compared. Results reveal that the most preferred remediation method for heavy, toxic, lead-contaminated soil is chemical remediation. The chemical leaching and immobilization/stabilization methods were subsequently introduced in detail, and the remediation mechanism, effect, applicability, and application prospect of the different types of eluants and curing agents were evaluated and discussed. Finally, the prospect of cleaning and efficient remediation of heavy, toxic, lead-contaminated soil was presented. The restoration should minimize the damage to the soil. For the heavy, lead-contaminated soil, the development of the joint remediation technology is the potential development direction. The mechanism of soil remediation and directional remediation should be determined as soon as possible. Meanwhile, the research and development of multifunctional composite materials should be strengthened.

收稿日期: 2021-04-08

KEY WORDS lead-contaminated soil; remediation technology; chemical leaching method; immobilization/stabilization method; heavy lead pollution

1 重金属污染背景

土壤资源是人类赖以生存与发展的主要自然资源之一, 土壤质量涉及到社会安定. 与大气污染和水体污染相比, 土壤污染有隐蔽性、滞后性、不均匀性及累积性, 从发生污染到危害人体健康, 通常都需要较长的时间, 因此容易被忽略. 随着人口激增, 与工业的飞速发展, 固体废物不断向土壤表面堆放和倾倒, 有害废水不断向土壤中渗透, 大气中的有害气体及飘尘也不断随雨水降落在土壤中. 在化学领域里根据金属的密度把金属分成重金属和轻金属, 常把密度大于 $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的金属称为重金属. 如: Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Cr 和 Ni 等大约 45 种. 但在环境领域, 重金属泛指能够引起环境污染并且具有生物毒性的 Hg、Cr、Pb、Cr 和 As 等元素. 我国的土壤重金属污染已经严重超标, 主要是受到采矿、工业废弃物或农用化学物质的侵入, 使得重金属在土壤中的累计量明显高于土壤环境背景值, 恶化土壤原有的理化性质, 超出了土壤的自净化能力, 从而危害了周围的生态环境. 土壤重金属污染是一个巨大的环境挑战, 也是日益引起世界公众关注的问题^[1-4].

1.1 重金属污染现状

从 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》^[5] 可知, 我国目前有超过 16% 的土壤污染超标, 部分土地污染严重, 我国土壤污染以无机重金属污染最为严重, 在重金属污染方面则以冶金工业等工矿企业为主. 全球土壤恶化的情况不容乐观, 全球目前超过 33% 的土地因受到侵蚀、盐碱化、酸化和化学污染, 而出现中度到高度的退化, “土壤污染”被列为全球土壤功能所面临的 10 个最主要威胁之一.

目前, 全球仍然有超过一千万块污染场地, 其中有一半的污染场地为重金属污染^[6], 全世界平均每年排放 Hg 约 1.5 万吨、Cu 340 万吨、Pb 500 万吨、Mn 1500 万吨、Ni 100 万吨, 这些污染物会通过大气、水等形式进入土壤, 造成土壤重金属含量严重超标^[7]. 根据相关统计, 中国每年受重金属污染的食品数量为 1200 万吨, 这导致了 200 亿元的经济损失.

1.2 重金属危害

由于自然地理环境各因素相互渗透、相互联

系、相互影响, 土壤中的重金属会影响到土壤中的微生物、土壤表面的植物和动物, 进而通过食物链进入人体, 又或者土壤中的重金属经过时间的积累, 雨水的冲刷, 转移到地下水系统中, 影响人类饮用水安全, 致使人体内重金属富集程度倍增, 加之动物和人类对重金属普遍缺乏生物降解能力, 进而对动植物安全和人类健康造成了极大危害, 其中尤其受人们关注的是毒害性较大的 Pd、Hg、Cd、Cr 以及类金属 As^[8]. 当这些重金属元素浓度超过其效应浓度(受体可以耐受的最大限度)时, 就会对其机体造成毒害, 进而引起受体内生理代谢过程发生紊乱, 使其生长发育受到抑制. 如果重金属元素浓度继续增加达到其致死浓度时, 甚至会引发受体死亡的现象. 长期接触重金属会对人类造成有害后果, 如肺癌、骨折、肾功能不全, 并可能导致胆固醇增高、生育能力、肝功能以及免疫、神经和内分泌系统受损等. 因此, 土壤重金属污染已引起世界各国的广泛关注, 并被列为重点监测和控制污染物.

多年来, 尽管人们对三废(废气、废水、废弃物)的排放采取了严格的控制措施, 但是, 我国是世界铅生产大国和消费大国, 同时我国铅企业普遍存在生产技术落后、设备现代化程度低、铅资源浪费严重等现状, 随着采矿、金属冶炼和加工、污水排放、污水灌溉以及含铅汽油的使用, 尽管国家采取了一些相应措施, 但收效并不显著, 土壤铅污染已危害我国粮食安全、生态环境安全和国民健康. 因此, 土壤铅污染已成为近年来重毒金属污染研究的主要方向之一.

2 铅污染土壤概述

2.1 土壤中铅的来源及污染现状

土壤中的铅污染已经在全球范围内发生, 在城市、农业、工业和采矿土壤中发现了高水平的铅^[9]. 铅的来源可分为三大类, 分别是大气、水和土壤, 相对于生物体影响而言, 大气中的铅比水和土壤中的铅更容易进入生物体中. 而大气和水中的铅最终也会沉淀富集于土壤中, 造成土壤中的铅含量严重超标. 土壤中的铅分为自然来源和人为来源. 自然来源主要是矿石和岩石的本体值^[10]. 例如方铅矿(PbS)、闪锌矿(ZnS)等, 世界范围内土壤铅含量的变幅多为 $3 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 中值为 $35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

不同的地区由于矿石含量、土壤类型、岩石母质等差异造成土壤铅含量背景值不相同^[11]。人为来源有多个途径,最主要的是含铅矿的开采与冶炼、燃油燃煤、含铅蓄电池的生产和铅材等工业,以及城市污染、污水灌溉、杀虫剂化肥的施用等,前者占了人为来源的80%以上,通过生物圈循环,铅污染到达食物链的终端——人类,最终使人体受到铅的危害^[12-13]。Hu等^[14]统计了各省平均铅含量与平均背景值(ABVs)之比,研究发现表层土壤中铅含量最高值主要分布在中南和西南地区,包括湖南、云南和广西。同时统计了我国土壤铅含量研究概况,27个省的表层土壤铅含量均高于全国背景值,表层土壤铅含量以云南省最高(381.57 mg·kg⁻¹),而海南省铅含量最低(24.40 mg·kg⁻¹)。

2.2 重毒性铅金属危害

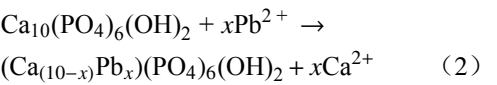
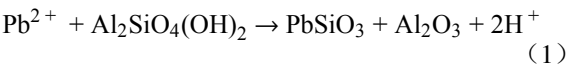
目前,人类对铅的吸收值已接近或超出人体的容许浓度,铅的过度摄入已经成为危害人体健康不容忽视的社会问题。在铅污染的场所,如采矿和冶炼区,附近儿童通过手口接触行为偶然摄入土壤和吸入悬浮的土壤颗粒中的铅,达到1.2~23 mg,其中含有大量的活性铅^[15],对人体有很大的危害。过量的铅摄入会明显地影响儿童智能发育,据报道,当血铅水平自100 μg·L⁻¹上升到200 μg·L⁻¹,其IQ平均下降约2.6分,同时也会影响儿童智力及阅读能力、定向能力、听力、眼手协调能力等;研究表明,过量的铅与人体中少量的H₂S形成PbS,使H₂S失去促进肠蠕动的作用,造成胃肠运动无力,出现食欲不振、顽固性便秘等症状;同时,铅的摄入也会导致肾组织缓慢变性与肾功能的改变,造成肾衰竭;铅对多个中枢和外围神经系统中的特定神经结构有直接的毒性作用,容易出现铅性脑病;铅也会通过干扰亚铁血红素的合成而阻滞血红蛋白(Hb)生物合成,造成铅性贫血;同时,铅暴露能引起高血压、心脏病变和心脏功能变化,影响妇女生殖能力,接触大量铅的女工有不孕、流产及畸胎等症状^[16]。

2.3 土壤中铅的赋存形态及提取方法

2.3.1 土壤中铅的赋存形态

土壤中铅元素与不同成分结合形成不同的化学形态,其与土壤类型、污染来源、环境条件以及土壤性质有着密切的关系^[17]。铅的化合价有0价、+2、+4以及中间复合价。其中+2价氧化态稳定;+4价氧化态不稳定,具有强氧化性,在土壤环境中不能稳定存在,因此土壤中铅的化学态仅涉及二价铅及其化合物,多以PbCO₃、Pb(OH)₂、或

Pb₃(PO₄)₂、PbSO₄等难溶态形式存在,还有少量的PbS。土壤中铅的化合物溶解度较低,且在迁移过程中受土壤阴离子对铅的固定作用、土壤有机质对铅的络合作用、土壤黏粒矿物对铅的吸附作用等多种因素影响^[18],如Pb²⁺可以吸附在黏土矿物质表面或者和黏土矿物质中的Ca²⁺、Al³⁺发生离子交换,如反应式(1)~(2)所示^[19-20],因此铅的可迁移性很差,经各种途径进入土壤中的铅,绝大部分将残留、蓄积于表层土壤中,随土壤剖面深度增加,含铅量下降。



2.3.2 土壤铅污染管控标准

我国幅员辽阔,不同自然地理条件的土壤中铅含量差异很大,我国《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)对土壤铅含量分级做了相应规定,详见表1和表2。同时《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》规定了土壤中铅的浸出标准,用标准毒性浸出方法(TCLP)测定,浸出限为5 mg·L⁻¹。

表1 农用地土壤污染风险值

Table 1 Risk values for soil contamination of agricultural land

Farmland soil	Soil pH	Risk values/(mg·kg ⁻¹)	
		Screening value	Intervention value
Paddy field	pH≤5.5	80	400
	5.5<pH≤6.5	100	500
	6.5<pH≤7.5	140	700
	pH>7.5	240	1000
Else	pH≤5.5	70	—
	5.5<pH≤6.5	90	—
	6.5<pH≤7.5	120	—
	pH>7.5	170	—

表2 建设用地污染风险值

Table 2 Risk values for soil contamination of construction land

Contaminant project	Screening value/(mg·kg ⁻¹)		Intervention value/(mg·kg ⁻¹)	
	Type I Land	Type II Land	Type I Land	Type II Land
Lead	400	800	800	2500

2.3.3 土壤中铅的提取方法

土壤中铅主要是通过植物吸收,再通过生物

链的放大和积累作用富集到人和动物体内, 所以铅的赋存状态按其生物活性分类才具有实际意义. 目前采用化学连续提取法对土壤中铅进行分类, 其中经典的提取方法为 Tessier 连续提取法^[21]以及欧共体标准局制定的土壤重金属顺序提取形

态标准物质法 (BCR 法)^[22]. 其提取过程如表 3 和表 4 所示. 相对来说 Tessier 连续提取法步骤繁多, 回收率较差, 改进的 BCR 法步骤相对精简一些, 更适合应用于土壤中赋存形态的分析, 目前也比较多的被采用.

表 3 BCR 提取法

Table 3 BCR extraction method

Step	Operational definition	Chemical reagents and conditions
I	Acid fraction	To a 1 g aliquot, add 40 mL of 0.11 mol·L ⁻¹ HOAc; shake for 16 h at 22 °C; separate the extract from the solid residue by centrifugation at 3000 rad·min ⁻¹ for 20 min.
II	Extractable reducible fraction	To Step 1 residue, add 40 mL of 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₄ OH·HCl from a 1 L solution containing 25 ml of 2 mol·L ⁻¹ HNO ₃ (pH=1.5); shake for 16 h at (22±5) °C centrifuge at 3000 rad·min ⁻¹ for 20 min.
III	Oxidizable fraction	To Step 2 residue, add 10 mL of H ₂ O ₂ (pH=2-3), digest at room temperature (22±5 °C) for 1 h; heat to 85±2 °C for 1 h; add another 10 mL of H ₂ O ₂ and heat to 85±2 °C for 1 h; add 50 mL of 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc (pH = 2) and shake for 16 h at (22±5) °C centrifuge at 3000 rad·min ⁻¹ for 20 min.
IV	Residual fraction	To Step 3 residue, add 3 mL of distilled H ₂ O ₂ , 7.5 mL of 6 mol·L ⁻¹ HCl, and 2.5 mL of 14 mol·L ⁻¹ HNO ₃ ; leave overnight at 20 °C; boil under reflux for 2 h; cool and filter.

表 4 Tessier 顺序提取法

Table 4 Tessier sequential extraction method

Step	Operational definition	Chemical reagents and conditions
I	Exchangeable fraction	To a 1 g aliquot, add 8 mL of 1 ol·L ⁻¹ MgCl ₂ ; oscillating at room temperature for 1 h (200 rad·min ⁻¹); centrifugation for 10 min (4000 rad·min ⁻¹).
II	Carbonate-bound fraction	To Step 1 residue, add 8 mL 1 mol·L ⁻¹ NaAc (pH=5); oscillating at room temperature for 1 h (200 rad·min ⁻¹); centrifugation for 10 min (4000 rad·min ⁻¹).
III	Fe-Mn oxides bound fraction	To Step 2 residue, add 20 mL 0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl; heat to (85±2) °C for 4 h; centrifugation for 10 min (4000 rad·min ⁻¹).
IV	Organic-bound fraction	To Step 3 residue, add 3 mL 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ and 5 mL of H ₂ O ₂ (PH= 2-3); heat to (85±2) °C for 2 h; add another 10 mL of H ₂ O ₂ and heat to (85±2) °C for 3 h; add 5 mL 3.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ AC; shake for 30 min; and centrifuge at 4000 rad·min ⁻¹ for 10 min.
V	Residual fraction	To Step 4 residue, add 3 mL of distilled H ₂ O ₂ , 7.5 mL of 6-mol·L ⁻¹ HCl, and 2.5 mL of 14-mol·L ⁻¹ HNO ₃ ; leave overnight at 20 °C; boil under reflux for 2 h; cool and filter.

3 铅污染土壤修复方法

目前处理铅污染土壤包括两种渠道: 清理土壤内的污染成分, 降低污染物浓度; 将污染土壤内的铅形态由不稳定态转变为稳定态或将之固定于土壤内, 减少 Pb²⁺的生物有效性, 进而削减铅离子的移动, 达到修复治理的效果. 铅污染土壤修复还需要考虑以下因素: (1) 铅的性质及污染程度; (2) 土壤的用途; (3) 技术及经济上的可行性; (4) 修复后的长期稳定性; (5) 生物有效性.

3.1 铅污染土壤修复方法

目前的铅污染土壤修复方法包括物理修复、化学修复和生物修复. 其中物理修复包括客土法/换土法、电动修复法和填埋等方法, 是指通过物理手段降低土壤中的铅含量. 化学修复就是在污

染土壤内添加特殊的化学试剂使其和 Pb²⁺发生反应, 进而达到减少和清理污染成分的目的, 具体包含化学淋洗和固定化/稳定法等方法. 生物修复主要包括植物修复和微生物修复, 是利用植物和微生物进行一系列的吸收、降解和转化等生理作用, 对土壤中的铅进行提取并固定, 从而达到降低土壤中铅含量的目的^[23-24].

3.1.1 物理修复

土壤修复技术最先发展的就是物理修复, 客土法、换土法和填埋是较为常见的物理修复措施, 通过对污染土壤采取加入净土、移除旧土和深埋污土等方式来减少土壤中重金属污染. 利用此方法修复污染地时, 需要考虑铅污染特性以及土壤的理化性质, 防止对土壤结构与生物群落造成破坏^[25]. Douay 等^[26]在法国北部某一冶炼厂附件进

行三次换土整治项目,将含有高浓度铅的土壤移走并替换为洁净的土壤。土壤置换并种植蔬菜后发现蔬菜质量得到明显提高;在20世纪90年代美、英、日等国家先后实现了此法的应用,但由于其投资成本大,易发生二次污染和降低土壤肥力而难以广泛推广。

电动修复是近年来逐渐兴起的一种原位土壤修复技术,具有操作简单、环境影响小等优点。万玉山等^[27]采用电动修复对铅含量为 $1580\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤进行修复,在电压梯度为 $1.0\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、修复时间为96 h和电解液为 CH_3COOH 的条件下,总Pb去除率为35.43%,总能耗为 $81.5\text{ kW}\cdot\text{h}$,对实验采用间歇通电法即定期交换电极,交换频率为48 h,总铅去除率可达到67.2%,如总能耗为 $45.29\text{ kW}\cdot\text{h}$,间歇通电法可有效提高铅去除率、减少电能消耗。但是仍存在一些问题:场地修复均匀性差,存在污染物聚集的现象,靠近阴极部分铅由于沉淀作用导致含量超标;酸性电解液对电极的腐蚀;通电时间较长、能耗高且修复率相对于化学修复仍然较低;不适用于导电性差的土壤^[28]。

总体来说,物理修复是一种治标不治本的措施,操作简单,见效快,适用于铅污染比较严重、污染面积较小的土壤,但是存在二次污染、土壤结构破坏和肥力降低等问题,对于污染面积较大、污染程度较低的轻中度污染土壤不实用。

3.1.2 化学修复

化学修复是一种与化学反应有关的修复技术,在一定程度上能够一次性解决土壤中的铅污染,目前主要有化学淋洗法和固定化/稳定法。化学淋洗法主要是指向土壤中添加淋洗剂,将土壤固相中的铅转移到淋洗液中,然后收集淋洗液,并对其中的 Pb^{2+} 进行回收处理,从而对污染土壤进行修复。淋洗法的关键是淋洗剂的选择,目前主要有三类淋洗剂,分别是无机淋洗剂、有机酸淋洗剂和螯合剂。这些淋洗剂通过调节土壤pH间接地改变铅的分布形态,或者直接对土壤中铅产生吸附、离子交换、络合或沉淀等作用,以降低土壤中铅的有效浓度和生物活性^[29-30]。Wang等^[31]利用6种不同浓度的清洗溶液(H_3PO_4 、 K_2CO_3 、 CH_3COOK 、 KH_2PO_4 、 HNO_3 和 KNO_3)对沙质污染土壤进行淋洗处理,不同淋洗剂对铅的去除率影响很大,结果表明 HNO_3 为最佳淋洗液,当 HNO_3 体积分数为1%时,铅去除率为60.6%;当 HNO_3 体积分数增加到3%时,铅的去除率提高到68%。化学淋洗法原位、异位处理均可,操作费用较低,可对淋洗液中的重金属进行

回收利用。但是它的缺点是对黏土和腐殖质含量高的土壤处理困难,并且淋洗剂的化学性质容易破坏土壤结构,存在着二次污染的问题^[32]。因此寻找或者研发高效、绿色环保、温和的淋洗剂是十分有必要的。

固定化/稳定法指的是向受污染的土壤中投放一定量的化学试剂,通过改变土壤pH、有机质含量等理化性质来间接改变土壤中铅的存在形态,或者直接与土壤中的铅发生反应,令土壤中的铅金属钝化成不溶性、毒性低和难迁移的物质,从而降低其在土壤中的生物有效性,对其起到固化稳定作用。常用的固化剂有磷酸盐类、黏土矿物类和生物炭类等。固定化/稳定法技术的优点是能够处理剧毒土壤,还可对含有放射性元素的土壤进行固化,设备简单,操作方便,工艺易实施,可进行大面积处理污染土壤^[33]。

3.1.3 生物修复

生物修复技术相较于现有的物理、化学等修复技术而言,被认为是最富有生命力的技术^[34],主要是利用一些植物和微生物的富集特性,对土壤中的铅进行吸收富集、转化、生物降解等作用。利用该技术可以将土壤中易迁移、生物活性好的铅转化成难迁移的状态;也可以通过吸收作用将铅富集到植物体内,然后收割植物进行处理,降低污染物浓度^[35-36]。目前主要有植物修复和微生物修复。

Chen等^[37]为去除重金属污染物,研发了一种新型的金属生物吸附系统,即台湾贫铜菌(TJ208)及其宿主植物含羞草,自由生长的TJ208细胞能够吸附 $50.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的铅,而接种含羞草21 d后,铅的吸附量增加到 $485\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,相对于无细菌接种的含羞草,铅吸附量增加了86%,这表明根瘤菌在促进结瘤植物的金属吸收中起着关键作用。此外,结果表明,结瘤植物中的金属积累主要发生在根部,占总金属吸收的65%~95%。相比之下,结核和嫩枝分别只占总金属吸收的3%~12%和2%~23%。而Tang等^[38]研究发现:布渣叶野生种群对极高浓度的铅污染土壤具有高度耐受性,通过一个季度的水培实验,在枝梢中积累的铅的平均含量为 $2300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,根系吸收不明。

整体来说生物修复的关键是超积累和超耐受金属生物的选择,通常需要耐金属植物与辅助细菌联用去提高修复效率,相对于物理化学修复,仍然存在着修复周期长,见效慢(多以植物生长周期为准),富集植物微生物难处理,且修复效果受环境土壤理化性质等影响较大的问题,不适合应用

于铅污染土壤修复.

3.2 修复技术综合评价

现如今土壤铅污染已经引起各界重视, 由于铅在土壤中赋存形态不稳定, 可相互转化, 且不同的形态对土壤危害程度不同, 使得铅污染土壤修

复技术变得复杂, 针对土壤用途、理化特性、地理条件、环境、污染程度等因素可以采用不同的修复技术. 每一种修复技术都有其优缺点, 以及适用范围, 现对目前已经比较成熟的修复技术的适用性、优缺点及应用现状总结在表 5 中.

表 5 各种土壤修复方法对比

Table 5 Comparison of various soil remediation methods

Remediation methods		Advantage	Weakness	Application status
Physical remediation	Extra-soil method	The process is easy to implement, and has quick and good effect	It has a high cost and induces secondary pollution.	It is widely used in the 1990s and has been phased out.
	Electrokinetic remediation	The operation is simple, the environmental impact is small, and the soil structure is not damaged.	It can only be repaired in a small area and surface layer, and the repair effect is uneven. It easily corrodes the electrode and has lower remediation efficiency.	It is a new research topic, but few studies on the treatment of lead-contaminated soil are available.
Chemical remediation	Immobilization/stabilization method	The process is easy to implement and has a low cost. It can deal with a high concentration of contaminated soil and reduce the toxicity of lead leaching.	The soil volume increases after immobilization. This remediation may damage the structure of the soil, resulting in dead soil and secondary pollution.	The main method has been applied in industrialization for the remediation of lead-contaminated soil.
	Chemical leaching	It can radically reduce the total lead content. The remediation is simple to operate and exhibits low cost and high efficiency.	Dealing with clay soil is difficult, which may damage the soil structure and cause the contamination of the eluent.	It is the main method for treating heavy lead-contaminated soil.
Bioremediation	Phytoremediation Microbial remediation	It is suitable for large areas, environment-friendly, and low cost.	It has a long cycle, slow effect (usually need to harvest plants), and it is greatly influenced by environmental factors. The contaminated plant and microorganisms are difficult to deal with.	It is still in the stage of experiment research and does not apply in dealing with lead-contaminated soil.

综上所述, 物理修复局限性较大, 受污染面积、污染浓度限制较大; 生物修复尚处于实验室研究阶段, 且修复周期较长, 修复效率不稳定; 化学修复由于其高效, 简单易处理, 受环境影响小, 操作费用低, 能处理大面积污染、高浓度污染等优点, 更适合用于重毒性铅污染土壤治理. 它的缺点也可以通过调整实验条件以及固化剂和淋洗剂的选择与优化来改善.

3.3 铅污染土壤化学淋洗技术

铅污染土壤化学淋洗的作用机制在于利用淋洗液或化学助剂与土壤中的铅污染物结合, 并通过淋洗液的解吸、螯合、溶解或固定等化学作用, 降低土壤中铅的总含量. 主要通过以下 2 种方式去除污染物: (1) 以淋洗液溶解液相、固相或气相污染物; (2) 利用冲洗水力带走土壤孔隙中或吸附于土壤中的污染物. 淋洗修复分为原位修复和异位修复. 顾名思义, 原位修复就是直接把淋洗剂作用于受污土体, 这种修复方法的特点是操作简单快捷、成本较低, 但修复效率有待提高, 且容易造成地下水体污染. 异位修复包括土柱淋洗法和搅拌淋洗法等. 土柱淋洗法主要通过土壤柱淋洗的形式来去除污染土壤中的重金属, 这种技术不会污染地下水, 但修复效率低, 处理成本相对较高.

搅拌淋洗技术是使淋洗液与土壤在振荡或搅拌反应器中长时间的充分混合, 去除淋洗液中的重金属, 这种技术修复效率较高, 二次污染风险较小, 但处理成本也较高.

不论是原位还是异位土壤淋洗修复技术, 其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剂. 淋洗法发展至今, 已有大量的淋洗剂被开发出来, 在铅污染土壤治理方面主要有以下三大类: 无机淋洗剂、人工螯合剂和天然有机酸. 淋洗剂的选择应该以高效、不破坏土壤结构、二次污染风险低和生物降解性好为原则, 影响淋洗效率的因素有: 淋洗剂种类、污染物类型、土壤类型和淋洗条件等.

3.3.1 无机淋洗剂

水、酸、碱、盐等无机溶液是土壤淋洗早期常用的淋洗剂, 主要用于淋洗土壤中的重金属, 其作用机制主要是: 无机酸主要通过 H^+ 形成多级质子或酸解; 碱和盐多数通过离子交换、络合等作用来破坏土壤表面官能团与重金属形成的络合物, 从而将重金属从土壤中交换解吸下来, 达到淋洗的目的^[39-40]. 由于铅在土壤中以可交换态形式存在的较少, 因此水不合作铅污染土壤淋洗修复的淋洗剂. 常用的无机淋洗剂主要有 HCl 、 HNO_3 、

H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 NaOH 、 CaCl_2 、 NaNO_3 和 FeCl_3 等。

许伟伟等^[41]选取木醋液(WV)、聚天冬氨酸(PASP)、 FeCl_3 为淋洗剂,以铅、镉单一或复合污染土壤为研究对象,其中重金属浓度铅为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、镉为 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,采用振荡淋洗法结合形态分析研究了不同淋洗剂对重金属的修复效果。结果发现:(1)单一污染时,淋洗剂的淋洗效率均随着淋洗剂浓度增加而增大,且 FeCl_3 对铅污染土壤的修复效果最佳,在淋洗剂浓度为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对铅的去除率达到 99.98%,是淋洗剂浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的两倍;(2)复合污染时,不同重金属离子间会存在竞争作用,影响其各自存在形态,从而影响其淋洗效率。研究发现,镉的存在会抑制土壤铅的释放,从而降低其淋出率,铅的存在则会促进镉的淋出。根据其存在形态分析,发现通过淋洗实验,主要淋出弱酸提取态和可还原态铅。

洗涤剂对重金属污染土壤的适宜性不仅取决于去除重金属的效率,还取决于洗涤效果的持久性,Chen 等^[42]采用了 HCl 、 FeCl_3 和乙二胺四乙酸(EDTA)对总铅含量为 $1550.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的污染土壤进行淋洗处理,它们对铅的去除率分别为 18.6%、29.7% 和 39.5%,去除率偏低可能是与淋洗剂浓度较低和初始土壤中铅的弱酸提取态占比较低有关。然后对淋洗后的土壤进行 70% 田间持水量条件下培养 180 d,期间定期对土壤取样,并采用 BCR 提取法测定土壤中铅的赋存形态,结果发现经 FeCl_3 淋洗的土壤,铅的再释放率最低,即更少的残渣态和可还原态转化为可氧化态和弱酸提取态。相比于另外两种淋洗剂, FeCl_3 更适合用于农田污染土壤的修复。Tampouris 等^[43]通过土柱试验,研究了以总氯浓度是 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{HCl} + \text{CaCl}_2$ 溶液为浸出剂对酸性土壤中金属污染物的去除效果,发现铅和镉的去除率分别为 94% 和 70%。虽然该复合淋洗剂对铅的去除效果较好,但是由于土壤被酸化,导致理化性质被改变,养分流失,会严重改变土壤的内层结构。同时,由于淋洗产生大量废液,如果实际使用,将会造成地下水污染,因此,传统的无机淋洗剂在铅污染土壤治理方面已经逐渐被淘汰,实际应用较少。

3.3.2 人工螯合剂

人工螯合剂常含有氨基、羟基、羧基、巯基等是有孤对电子的基团,能够与有空穴电子轨道的金属离子形成配位键,从而结合成配合物,活化土壤中的重金属离子,提高其生物有效性,能和铅离子络合形成水溶性物质,改变了铅的存在形态,降

低其对植物的毒性。因此,人工螯合剂一方面改变了铅在土壤中的存在形态,便于淋洗,另一方面促进了其在植物内的循环。乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙基三乙酸(NTA)、乙二醇双四乙酸(EGTA)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)、乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)等属于人工螯合剂。 Na_2EDTA 和 EDTA 能在较宽的 pH 范围内与重金属形成稳定的络合物,而且它们和重金属的稳定常数较高,对大部分重金属污染土壤都有较高的修复效果,是目前被研究得最多、广泛应用于铅污染修复的两种人工螯合剂^[44-45]。

冯静等^[45]为探讨螯合剂淋洗法修复铅锌厂周边重金属污染土壤的修复效果,采用振荡淋洗的方法比较了乙二胺四乙酸(EDTA)、次氨基三乙酸三钠盐(NTA)、[S, S]—乙二胺—N, N—二琥珀酸三钠盐(EDDS)乙二醇—双—(2—氨基乙醚)四乙酸(EGTA) 4 种螯合剂对不同污染程度土壤中铅的去除效果。结果发现 4 种螯合剂中 EDTA 对铅的去除率比其他的去除率高,其中对高污染土壤中 Pb^{2+} 的去除率最大,达到了 52.03%。形态分析发现:EDTA 能有效去除酸溶态、可还原态的铅,而对可氧化态和残渣态铅去除效果不明显。这个结果与其他学者研究得出的结论较为相同。陈晓婷等^[46]发现螯合剂对铅和镉的提取效率随着各螯合剂浓度的提高而增加,其中 EDTA 对铅和镉都能达到理想的淋洗效果。Wang 等^[47]发现 EDTA 能在较高的 pH 范围内与重金属形成高热力学稳定的金属螯合物,具有较高的萃取率,但是由于其生物稳定性好,因此在水中通常难以降解,容易造成二次污染。

Yang 等^[48]采用了土柱淋洗法研究了不同剂量 Na_2EDTA 对土壤中镉和铅的去除效果,其中污染土壤铅含量为 $105.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、镉含量为 $12.82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,并采用二乙烯三胺五乙酸(DTPA)浸提镉和铅。柱洗有许多优点:首先,土壤结构保持完整;其次,该过程可以最大限度地减少工人接触污染物的机会。从图 1 中可以看出 Na_2EDTA 对 DTPA 可萃取铅的去除率不如镉,这可能是因为铅比镉对土壤颗粒和有机质表面有更大的亲和力。在最佳实验条件下,当 Na_2EDTA 浓度为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铅的去除率只有 52.09%,增加 Na_2EDTA 的用量并不会使土壤中铅和镉的去除量线性增加,甚至污染土壤中被洗出的铅的百分比有下降的趋势,这种现象可以解释为,在不参与螯合过程的情况下,高浓度离子的存在(如 Na_2EDTA 溶液中存在大量钠离

子), 会降低金属整合剂络合物的稳定性. 不同的是, 学者 Papassiopi 等^[49] 的报告中表明 Na_2EDTA 浓度对污染土壤中铅的去除率没有影响. Na_2EDTA 浓度对铅的淋洗效率影响有不同争论, 因此还需进一步明确 Na_2EDTA 的修复机制.

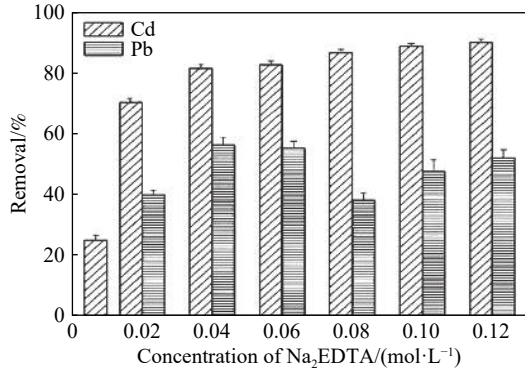


图 1 Na_2EDTA 浓度对去除土壤中 DTPA 可提取铅和镉的影响^[48]
Fig.1 Effect of concentration on the removal of DTPA-extractable lead and cadmium from the contaminated soil using Na_2EDTA ^[48]

人工整合剂对土壤 Pb^{2+} 的去除有较好的效果, 但由于其自身的化学稳定性好、生物降解性差及缺乏离子选择性, 会带来环境和健康风险, 比如 EDTA 洗涤修复可能会降低土壤 DNA 含量, 以及改变微生物群落结构, 明显改变土壤结构和化学性质, 因此人工整合剂的选择与土壤的用途有关, 可以用来修复工业土壤, 不适用于修复农业土壤.

3.3.3 天然有机酸

有研究表明, 天然有机酸分子量较小, 既有一定的酸解作用, 也可与土壤中的 Pb^{2+} 形成可溶性的络合物, 从而增加金属离子的活性和移动性, 对土壤里面的重金属解吸具有明显的促进作用^[50]. 天然有机酸环境友好可降解, 对土壤温和, 具有良好的应用前景. 目前应用于铅污染土壤修复的主要有柠檬酸、草酸、苹果酸、酒石酸、乳酸等. 柠檬酸是一种较强的有机酸, 有 3 个 H^+ 可以电离, 这使得它能在一定程度上取代无机酸对土壤中重金属的酸溶作用, 能增强重金属离子的活性, 有利于洗涤; 同时, 柠檬酸进入土壤后, 通过羧基、羟基等官能团与重金属离子形成可溶性有机结合体, 抑制重金属在土壤颗粒表面的吸附, 柠檬酸修复土壤中铜和锌的机制如图 2^[51] 所示, 铅和镉的螯合机制与其类似, 羧基起着至关重要的作用.

黄业豪等^[18] 以柠檬酸为淋洗剂, 通过震荡淋洗试验分析其对铅含量为 $2290 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染土壤的淋洗修复效果, 发现柠檬酸的浓度对淋洗效率存在着显著的影响, 随着柠檬酸浓度增加, 淋洗效率增加, 直到柠檬酸浓度达到饱和, 继续增加柠

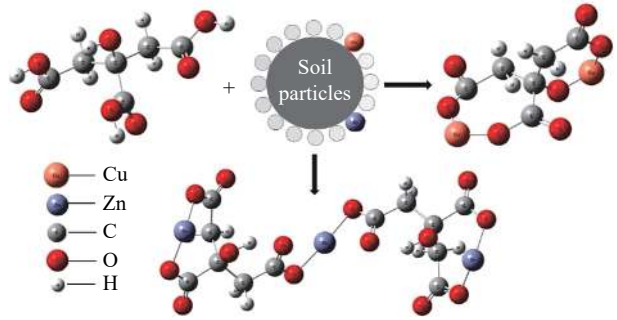


图 2 柠檬酸在土壤颗粒表面对重金属的吸附^[51]
Fig.2 Adsorption of heavy metals by citric acid on the soil particle surface^[51]

檬酸浓度, 铅的脱除率基本不再增加, 温度对淋洗效率的影响不大, 淋洗液固比和淋洗时间与淋洗效率为正比关系, 铅的最大脱除率为 72.73%. 通过对比淋洗前后土壤物相, 发现样品粒度组成略有变细, 矿物组成没有显著变化, 土壤中部分养分 (如 P、Ca 等) 存在一定的流失. 高珂等^[52] 针对传统采用柠檬酸淋洗修复土壤中铅去除效率较低的问题, 提出并证明了超声强化淋洗技术可以提高柠檬酸修复效率的观点. 通过对比前后形态变化, 发现超声强化过后, 柠檬酸对于铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态的铅也具有较好的去除能力, 这是提高去除率的主要原因. 而 Zhang 等^[53] 制备了柠檬酸发酵液, 并将其用于重金属污染土壤的淋洗修复, 发现对重金属 Pb、Cu、Cr 和 Cd 的去除率均高于柠檬酸, 同时进行形态分析与光谱特征分析, 发现柠檬酸发酵液对土壤结构的影响以及对重金属生物有效性的降低均比柠檬酸更佳.

曾鸿泽^[54] 采用 3 种有机酸 (柠檬酸 (CA)、苹果酸 (MA) 和酒石酸 (TA)) 对铅含量为 $1500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、镉含量为 $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的复合污染土壤进行淋洗修复, 发现柠檬酸和酒石酸液固比对铅去除率有较大影响, 而苹果酸液固比对铅去除率影响不大, 淋洗过程存在着 3 个阶段, 依次是高速、缓速和稳定阶段. 在铅去除率趋于稳定的时候, 3 种有机酸的浓度分别是 10、20 和 $16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率分别为 46.13%、51.67% 和 52.86%, 采取天然有机酸进行淋洗修复时, 淋洗效率不仅与浓度有关, 也可能与天然有机酸种类有关.

天然有机酸是一种温和、绿色的淋洗剂, 是大面积污染土壤淋洗修复的主要选择, 但也必须考虑到成本的问题, 天然有机酸对铅污染土壤修复效率普遍偏低, 需要大量投入. 此外, 有研究发现有机酸对于碳含量较高的土壤修复效率并不理想^[55], 由于土壤中的固体基质受酸解作用被溶解, 酸化

土壤亦会造成一定的水土流失。因此如何提高天然有机酸的淋洗效率以及对土壤的适应性,是核心的研究方向。

采用化学淋洗法修复铅污染土壤的关键是淋洗剂的选择,但到目前为止,对淋洗剂的淋洗效果、淋洗机制与土壤适用性等没有统一的定论。表6总结了淋洗剂的特性。从经济、生态、可循环等方面整体来说,相对于无机淋洗剂和人工螯合剂,天然有机酸更加适合用于铅污染土壤的淋洗修复,但它的淋洗效率偏低,这可通过调整实验条

件去改善,如复合淋洗、超声淋洗等,具有良好的应用前景。化学淋洗法能有效降低污染土壤中铅的总量,但仍然存在着铅浸出毒性超标(TCLP-Pb质量浓度 $>5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的可能。李燕燕^[33]对铅、镉复合污染土壤采用表层淋洗-深层固化联合修复,并进行蔬菜盆栽实验,结果表明:相对于酒石酸,采用EDTA进行淋洗能有效降低表层(0~20 cm)土壤铅含量,去除率达到64.1%,并采用 Na_2S 和石灰进行深层(20~40 cm)固化,能够有效降低蔬菜中的铅含量。

表6 各种淋洗剂修复铅污染土壤的综合比较

Table 6 Comprehensive comparison of various eluents for the remediation of lead-contaminated soil

Type	Advantage	Weakness	Application status
Inorganic lotion	It is mainly composed of HCl and other inorganic acids, and it has a high remediation efficiency ($>80\%$) for higher concentrations ($>0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) of lead-contaminated soil. The process is easy to implement and has quick effect.	It may cause soil acidification and seriously damage the soil structure. The eluent may cause groundwater pollution, and its practical application is limited.	It has been gradually phased out, and there are few practical applications in lead-contaminated soil now.
Artificial chelating agent	It can form a stable water-soluble complex with Pb^{2+} by chelation, and it has a good repair effect (60%–80%). EDTA has good stability and can be reused.	It has poor biodegradability and ion selectivity, and it can significantly deteriorate the soil structure and chemical properties. It may pose a health risk due to its toxicity.	It is suitable for the remediation of lead-contaminated soil, and developing chelating agents with good biodegradability is necessary.
Natural organic acid	It consists mainly of small molecular organic acids. It is also self-degradable and does not cause secondary pollution to the environment.	The remediation effect is slow because it needs to be leached repeatedly. Owing to the weak complexing ability with Pb^{2+} , the removal rate of lead is low ($<60\%$), and it is very expensive.	It is suitable for the remediation of lead-contaminated industrial and agricultural soil, and it has a good application prospect.

3.4 土壤固化修复

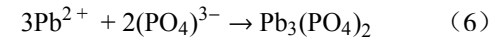
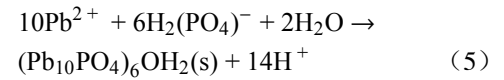
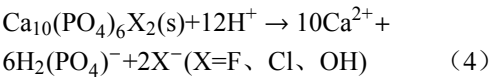
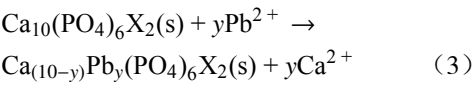
污染土壤固化法修复的机理主要包括了吸附作用、配合作用和沉淀作用。吸附作用是指环境中的重金属元素能以水合离子、阴阳离子的形式被吸附,有机质和氧化物表面对重金属元素具有较高的亲和力,能够置换重金属元素。研究表明,施用石灰等碱性物质后,pH升高,土壤表面电荷增强,从而对土壤中重金属的吸附能力提高。配合作用的效果主要受pH的影响,例如磷灰石表面的大量 $\text{P}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_3^-$,对Pb、Cr、Cd、Hg等重金属元素离子配合作用明显。沉淀作用是通过固化剂自身在土壤中释放出来的阴离子与重金属阳离子反应形成沉淀,降低重金属在土壤中的生物有效性。例如,施加石灰后,pH升高,促进土壤中Pb、Cd、Hg等重金属形成氢氧化物沉淀^[36]。固化修复法中最关键的环节是固化剂的选择。目前常用于铅污染土壤固化的主要有磷酸盐类、黏土矿物类和生物炭类。

3.4.1 磷酸盐类

磷酸盐可稳定土壤中铅、镉等重金属,进而降低进入到植物中的重金属含量;某些酸性磷肥进

入土壤后,其溶解会引起局部土壤酸化,肥料中的钙、镁等还会与重金属离子竞争土壤吸附位点,活化土壤中的重金属,从而有更多的重金属离子与阴离子(如 H_2PO_4^-)反应形成沉淀。常用的含磷材料包括易溶性磷酸盐和难溶性磷酸盐两类。易溶性磷酸盐包括水溶性无机磷酸盐和磷肥,如磷酸、磷酸二氢钾、磷酸铵盐、过磷酸钙和重过磷酸钙等。难溶性磷酸盐包括磷灰石、骨粉、钙镁磷肥、氟磷灰石、羟基磷灰石等。易溶性磷酸盐如 KH_2PO_4 加入土壤后, H_2PO_4^- 与土壤中 Fe_2O_3 反应,争夺了与铅结合的部分 Fe^{3+} ,从而使铁锰氧化物结合态铅含量下降,游离的铅被土壤中有机质吸附,使得有机质结合态铅占比增加,同时溶解产生的 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 与 Pb^{2+} 反应生成沉淀,实现初步钝化。难溶性磷酸盐如羟基磷灰石修复机制包括离子交换和形成沉淀,具体为:(1) Pb^{2+} 取代了羟基磷灰石上部分的 Ca^{2+} 形成磷酸盐;(2)溶解产生的大量 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 与污染物 Pb^{2+} 生成沉淀,根据红外光谱可以判断—OH和—COOH、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 参与了钝化;(3)加入羟基磷灰石使pH升高,铅离子更容易形成沉淀。磷酸盐固定土壤中的 Pb^{2+} 涉及到的主要

反应如式 (3)~(6) 所示. 一般来说, 磷含量越高的含磷材料对铅离子的固定效果越好. 易溶性磷酸盐施入土壤后, 磷酸盐沉淀可在几秒内快速形成, 难溶性磷酸盐对铅离子的固定效果则较慢, 但是难溶性磷酸盐的加入通常会提高 pH, 这有利于磷酸铅沉淀的生成, 对铅的修复效果优于易溶性磷酸盐.



目前磷酸盐是继石灰、水泥后应用于土壤铅污染固化修复最多的一种固化材料, 取得了不错的研究进展. 表 7 中总结了一些学者的研究成果.

表 7 含磷材料修复铅、镉污染农田土壤的研究成果

Table 7 Research results of the remediation of Pb/Cd-contaminated farmland soil by phosphorous-containing materials

Stabilizing material	pH	Total Pb content/ (mg·kg ⁻¹)	Addition amount (mole ratio)	Remediation effect/%	References
Ground phosphate rock				15.2–54.3 (TCLP)	
Bone meal	5.17	158.76	P/(Pb+Cd) = 0.01–0.42	8.7–41.3 (TCLP)	[56]
Superphosphate				0–34.8 (TCLP)	
Superphosphate	5.22	397.90	P/Pb = 0.6	95.69(Sulfuric acid & nitric acid method)	[57]
Micro-sized hydroxyapatite	5.61	67.2	P/(Pb+Cd) = 1.35	99.7 (TCLP)15.3 (Tessier)	[58]
Nano-sized hydroxyapatite				99.3 (TCLP)15.2 (Tessier)	
Monopotassium				77 (CaCl ₂), 57 (TCLP)	
Phosphorite	4.94	625	P/Pb = 4.0	78 (CaCl ₂), 54 (TCLP)	[59]
Hydroxyapatite				69 (CaCl ₂), 60 (TCLP)	
Monocalcium phosphate	8.0	956	P/Pb = 6.25	99.8 (TCLP)	[60]
Sodium dihydrogen phosphate				99.6 (TCLP)	

磷酸盐材料已经在土壤 Pb 污染固定化治理中有了较为成熟的发展, 目前土壤铅污染固化修复有近乎一半的固化剂选择是磷酸盐. 磷酸盐材料既可以通过吸附和离子交换、溶解和沉淀等机制稳定土壤中铅, 又能通过释磷作用提高土壤肥力, 成为较有潜力的重金属污染农田土壤修复材料之一; 但是仍然存在一些问题如: 固化效率高低不一, 磷铅比和 pH 对修复效果影响较大, 浸出毒性判别标准也未采用统一标准, 各种浸出方法(比如 TCLP 和 CaCl₂)浸出效果差别较大. 目前大量的文献集中于针对修复效果来调整固化材料和施用量, 在磷酸盐的选择与土壤特性的关联方面研究较少, 缺少土壤中其他重金属元素对含磷材料修复铅的相互作用的研究, 这通常会导致磷酸盐的过量投加, 成本增加.

3.4.2 黏土矿物类

黏土矿物是我国重要的, 也是储量丰富的矿产资源, 这类钝化剂主要原料包括: 富钾、镁等硅酸盐岩石, 如长石、沸石、膨润土、高岭石、硅藻

土、凹凸棒、云母等; 以及辅料: 石灰石、白云石和生石灰等. 由于它们独特的晶体结构与晶体化学特点, 决定了它们的一些性质. (1)离子交换性, 由于其高阳离子交换能力(CEC), 而对阴离子和其他分子具有高吸附能力; (2)大比表面与丰富的层状结构, 使得它有较强的物化性能; (3)黏土矿物与有机质的反应特点, 黏土矿物可以与有机质、重金属离子形成有机复合体. 黏土矿物钝化土壤中铅的主要机制包括: 层间吸附、表面吸附、官能团络合(螯合)、离子交换与同晶置换等.

王建乐等^[61]选用硅藻土(Diatomite, D)、膨润土(Bentonite, BE)、海泡石(Sepiolite, S)和人造沸石(Artificial zeolite, AZ)等黏土矿物类材料对铅含量为 153.6 mg·kg⁻¹、镉含量为 2.57 mg·kg⁻¹ 的农田土壤的原位修复效果, 及修复前后铅镉形态分布和土壤理化性质变化进行了跟踪. 结果发现, 修复 21 d 后, 上述各修复材料对铅修复率大小顺序依次为 D>AZ>BE>S, 对镉修复率大小顺序依次为 D>S>BE>AZ, 证明不同的钝化剂对金属的选择性

有区别。经修复后, 铅、镉残渣态(RS)的比例均提高, 土壤中铅、镉的活性降低, 浸出毒性降低。土壤有机质含量也有明显的增加, 这能改善土壤的肥力, 更快地投入实际应用。Bashir 等^[62]对比了生物炭、沸石和磷矿粉作为钝化剂对复合污染土壤中铅、镉稳定性的影响, 在进行 3 个月的适宜条件培养后, 采用 BCR、TCLP 和 CaCl_2 提取技术对浸出浓度进行比较。结果发现 3 种固化剂均能一定程度地降低 Pb^{2+} 浸出浓度, 处理后的土壤碱度均提高了, 其中生物炭被认为是稳定镉铅共污染土壤的更有效的钝化剂, 因为生物活性炭能导致镉和铅的酸溶性组分大量减少, 其次是磷矿粉, 沸石的效果最差。

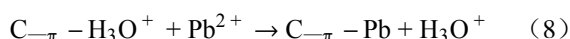
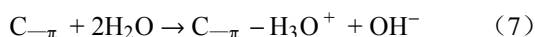
黏土矿物类固化剂作为丰富的天然物质, 对 Pb^{2+} 具有相对较强的结合能力, 也具有许多优点, 例如高性能、低成本、改善土壤性质、普遍适用性和使用简单等。但是其同样存在一些问题, 比如固化效率相对于磷酸盐和生物炭来说较低、固化需要的时间更久, 长效性不足, 存在着二次污染的可能。

3.4.3 生物炭类

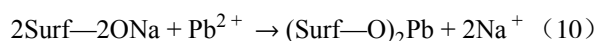
生物炭是生物有机材料(生物质)在缺氧或绝氧环境中, 经高温热裂解后碳化生成的富炭固态产物。生物炭孔隙结构致密, 比表面积较大, 具有丰富的表面含氧官能团, 这些特点使得它在重金属污染土壤修复方面具有巨大潜力。另外, 生物炭含有的磷、钾、钙、镁及其矿质元素, 可以提高农田土壤肥力和作物亩产量。这使得它在环境治理、固碳减排等农业低碳、循环和可持续发展的多个方面也具有广阔的应用前景, 是一种理想的新型固化剂。

由生物炭结构与组成可知, 生物炭对土壤铅的固定机制主要包括: 阳离子 π 作用、离子交换吸附(静电吸附)、络合反应、共沉淀反应、氧化还原作用等:

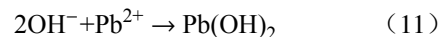
(1) 阳离子 π 键作用: 与重金属发生阳离子 π 键作用的芳香结构主要为 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等, 这是生物炭吸附铅的主要机制之一, 其式为:



(2) 离子交换作用: 生物炭表面含有大量的羟基、羧基等酸性官能团, 酸性官能团通过水解产生质子 H^+ , 与 Pb^{2+} 按照电荷守恒为依据进行等价交换:



(3) 沉淀作用: 生物炭通过调节 pH, 使 Pb^{2+} 沉淀为氢氧化物:



(4) 与生物炭表面含氧和碳官能团的表面络合和静电相互作用: $\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OH}$ 等官能团能增强生物炭表面负电荷, 使得其对 Pb^{2+} 吸附作用增强。

这些优良的性质使得生物炭成为一种廉价高效的土壤改良剂, 在土壤重金属污染修复方面具有巨大的潜力。Uchimiya 等^[63]通过实验发现生物炭对铅的固定机制主要是形成沉淀, 生物炭的添加有效地降低了 Pb^{2+} 的生物活性。Puga 等^[64]将甘蔗秸秆生物炭施入重金属污染的矿区土壤中, 弱酸提取态和可还原态铅减少了 50%。Zhou 等^[65]探究了两种不同的生物炭(木屑炭(SDC)和麦秸炭(WSC))和生物腐殖酸(BHA)对重金属钝化的影响, 并将其应用于油菜生长, 以说明钝化的稳定性, 发现 SDC 的效果最好, 对土壤中 Cu、Pb 和 Zn 的钝化率分别为 94.98%、65.55% 和 68.78%, 堆肥后油菜产量提高 34.35%, 土壤中 Cu、Pb 和 Zn 的稳定性提高。戴静和刘阳生^[66]分别以木屑、米糠、稻杆和玉米秸秆为原料在 300~700 °C 下制备生物炭, 对溶液中 Pb^{2+} 的吸附特性进行研究, 发现以不同原料在不同热解温度下获得的生物炭对 Pb^{2+} 的固定效率影响很大, 在 700 °C 下制备的生物炭对溶液中 Pb^{2+} 吸附效果均优于其他热解温度下获得的生物炭, 其中稻杆生物制备的生物炭(热解温度为 700 °C)吸附容量最高。

Teng 等^[67]采用简单的水热碳化法制备了一种铁改性稻壳水热炭(HC12.5-180), 并将其用于铅和镉复合污染土壤的修复。实验结果表明, 合成的铁改性稻壳水热炭(HC12.5-180)比原稻壳水热炭(HC0-180)具有更好的吸附和固定铅和镉的性能。相比于 HC0-180, HC12.5-180 的阳离子交换能力和沉淀能力都有一定程度增强, 是铅吸附和固定效率提高的主要原因, 镉与铁氧化物的结合可能是镉去除率提高的重要机制(图 3)。

众多研究结果表明: 生物炭具有较强的吸附能力, 在修复土壤铅污染物领域具有巨大潜力, 对生物炭的改性固化可以提高固定效率。但是仍然存在一些争议, 比如: 生物炭固定率受生物炭种类及制备条件等影响较大; 目前研究主要侧重于不同类型生物炭对单一污染物的固化效果, 由于复合污染情况相对复杂, 需要考虑到土壤、生物炭、多种重金属等相互之间的作用机制, 在这方面研

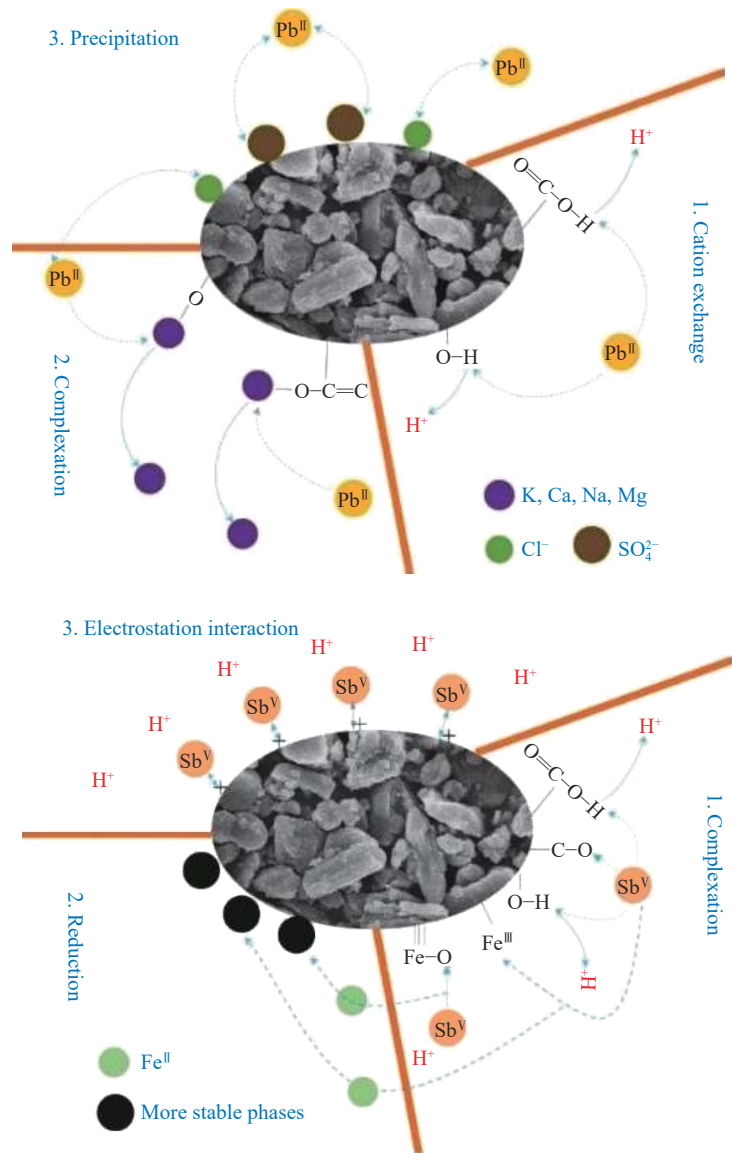


图 3 HC12.5-180 固定化土壤中 Pb、Sb 的主要机理^[67]

Fig.3 Main mechanisms of Pb and Sb immobilization in soil by HC12.5-180^[67]

究较少;同时,生物炭目前多处于实验室阶段,长效性不足.

固定化/稳定法修复铅污染土壤最关键的环节是固化剂的选择,对目前广泛应用的磷酸盐类、黏土矿物类和生物炭类固化剂的优缺点、应用前景等进行总结,如表 8 所示. 整体来说,磷酸盐作固化剂的工艺已经成熟,但是会造成固化后体积大幅增加的问题;黏土矿物类是一种丰富的天然物质,但是其作固化剂修复土壤,修复稳定性较差,土壤中的铅存在着二次污染的可能;生物炭类,能改善土壤性质,也可循环利用,生态性能好,可通过生物炭的改性去提高固化效率,实际应用前景好.

相对于传统固化材料,新型功能复合材料的研发对于复合污染土壤有些独特的优势,能够大幅度地降低土壤中离子的交互作用. 李元杰

等^[68]采用了化学共沉淀法制备了铁锰氧化物纳米颗粒(MnFe_2O_4),对复合污染土壤采用静态振荡浸出实验,探究不同用量的 MnFe_2O_4 对污染土壤重金属修复和固定效果. 实验结果表明:相比于未修复土壤,经 MnFe_2O_4 材料修复后,土壤淋洗液中 As、Pb、Cu 和 Zn 浓度呈显著下降趋势,降幅高达 99.7%、57.0%、93.6% 和 69.2%,这主要是由 MnFe_2O_4 具有相对较高的比表面积和强烈的吸附性能所致.

3.5 高浓度铅污染土壤修复现状

土壤中铅的空间分布差异很大,不同利用方式、利用时间长短、距离污染源远近都不同程度地影响着土壤中铅污染浓度. 由于污染浓度不同,将其分为低铅污染和高铅污染土壤,根据超过建设用地(第二类)的管控值($2500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),可以将

表8 不同固化剂综合比较

Table 8 Comprehensive comparison of different curing agents

Curing agent	Advantage	Weakness	Application status
Phosphate	It has a higher efficiency (>75%) and quick action because it is very easy to form precipitation with Pb^{2+} . It can slightly improve soil fertility.	The soil volume increases after immobilization, and it has a high cost because other metal ions in the soil have a great influence on the immobilization efficiency of Pb^{2+} .	It is mature and has been widely used in the immobilization remediation of lead-contaminated soil.
Clay minerals	Because of the big specific surface area and rich interlayer structure, it is easy to adsorb Pb^{2+} and has a low cost. It can improve soil properties and has a wide application.	It has a long cycle, slow effect (usually needs more than 30 d), and is accompanied by secondary pollution.	As a rich natural substance, some of them have been applied to the remediation of lead-contaminated soil.
Biochar	It can significantly improve soil activity. It is green, recyclable, and it has excellent performance.	It has low efficiency, which can be improved by modification. The remediation efficiency of Pb^{2+} is greatly affected by biological characteristics, environmental conditions, etc.	There is a lot of research about biochar, and it has a good application prospect.

土壤中铅含量未超过 $2500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤看作低铅污染土壤,反之称为高铅污染土壤。目前,国内外研究多针对低铅污染土壤,或者是实验室人工配置的铅污染土壤。许多高浓度铅污染土壤受到的关注较少,相对于低浓度铅污染土壤,它们通常

都伴随着多种重金属复合污染,对于它们的修复,不仅要考虑修复技术与修复材料的适用性,也要考虑重金属间的相互影响。目前这方面的研究较少,总结了一些国内外学者对高铅污染土壤的修复成果,如表9所示。

表9 高铅污染土壤的修复成果

Table 9 Remediation of soil contaminated by a high concentration of lead

Scholar	Remediation technology	Remediation materials	Total Pb content/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Original leaching concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Remediation effect/%	leaching concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	References
Zhao et al.	Immobilization/stabilization method	Composite remediation of superphosphate, humic acid, and fly ash	2500	116 (CaCl_2) 1010 (DTPA)	70.44 (CaCl_2) 51.49 (DTPA)	34.29 (CaCl_2) 489.9 (DTPA)	[69]
Zhang et al.	Immobilization/stabilization method	Composite remediation of bentonite and lignite	3497	—	40.5(Residual fraction states increase)	—	[70]
Basta and McGowen	Immobilization/stabilization method	Diammonium hydrogen phosphate	5150	21.0 (TCLP)	98.9 (TCLP)	0.231 (TCLP)	[71]
Guo et al.	Chemical leaching	Composite remediation of HCl and rhamnolipid	7500	—	68.35	—	[72]
Li et al.	Immobilization/stabilization method Biochar	Biochar	12410	38 (TCLP)	92.1 (TCLP)	3.0 (TCLP)	[73]

从表9中可以看出,高铅污染土壤治理大多数是采用固定化/稳定法,通过降低土壤中铅的有效含量以降低其对土壤、植物的危害,大量实验证明这是一个短程有效的修复方法,但是仍然存在着问题。比如赵庆圆等^[69]通过固定化/稳定法技术对铅污染土壤进行钝化修复,一定程度上降低了 Pb^{2+} 浸出浓度,但是钝化结束后的铅浸出质量浓度仍然超标($>5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。同时,固定化/稳定法修复基本只以浸出浓度为标准,对于高铅污染土壤来说,钝化后的土壤仍存在着铅总量超标的问题;经过长时间雨水、酸雨冲刷后,土壤中固定的铅有可能再次释放等。针对这些弊端,单一的修复方法难

以修复高铅污染土壤,可以采用联合修复法,比如先采用化学淋洗法,降低土壤中铅的总量,再向淋洗后的土壤投加固化剂,将土壤中的铅钝化,降低 Pb^{2+} 浸出浓度,降低其危害。

4 展望

随着城市化和工业化进程的加快,土壤铅污染问题日渐突出,尤其在城市区内、公路两侧、污灌区(菜地、农田等)等地的表层土壤铅富集明显,严重超标。总之,做好土壤污染处理工作,加强铅污染土壤处理是大势所趋。目前,铅污染土壤修复方法主要有化学淋洗法、土壤固定化/稳定法、电

动修复法和生物修复法等。尽管各种修复方法都有比较成熟的研究,但目前对于铅污染土壤还没有一种既经济、环保又行之有效的理想修复方法。相比而言,对于重毒性铅污染土壤来说,化学修复是较好的修复方法,能在短期内从根本上降低土壤总铅含量及其生物有效性,降低其浸出毒性。依据当前铅污染土壤修复方法的优缺点,未来发展趋势如下:

(1) 修复方法尽可能地减少对土壤的破坏。目前化学淋洗法和固定化/稳定法常采用的化学试剂通常对土壤有一定的破坏性,有可能会造成肥力流失、死土化的结果,所以发展温和高效、生物性好的淋洗剂与固化剂,比如柠檬酸等天然有机酸和生物炭类材料是十分有必要的,通过复合试剂的投入和改性提高它们的修复效率。

(2) 对高铅土壤来说,联合修复技术是具有土壤修复潜力的发展方向。单一的修复方法总存在一些弊端,采用两种或几种修复方法联用可避免其缺点,比如采用化学淋洗法和固定化/稳定法既可以降低土壤总铅含量,也可以同时降低其浸出毒性,在降低修复成本的同时大大提高土壤修复效率。也可以采用化学修复降低总铅含量,再辅以生物修复改善土壤性质,达到治标也治本的目的。

(3) 铅污染土壤修复机制的确定。由于土壤的复杂性,加入到土壤中的试剂不仅仅会和目标离子发生反应,也会和土壤中其他的金属离子或有机离子产生反应,靶向性较差,这会导致试剂量的多倍投入以及土壤结构的破坏。因此明晰修复机制,寻找单一、针对性强的修复试剂能大幅降低成本,提高效率。

(4) 多功能复合修复材料的研发。比如采用纳米 MnFe_2O_4 对土壤中的 Cu、Pb、Zn 和 As 进行辅助淋洗,浸出毒性大幅降低,效果显著。

参 考 文 献

- [1] Lu G H, Yue C S, Peng B, et al. Review of research progress on the remediation technology of mercury contaminated soil. *Chin J Eng*, 2017, 39(1): 1
(卢光华, 岳昌盛, 彭霖, 等. 汞污染土壤修复技术的研究进展. 工程科学学报, 2017, 39(1): 1)
- [2] Suter G W, Efroymsen R A, Sample B E, et al. *Ecological Risk Assessment for Contaminated Sites*. 1nd ED. London: Taylor & Francis, 2000
- [3] Williams P N, Lei M, Sun G, et al. Occurrence and partitioning of cadmium, arsenic and lead in mine impacted paddy rice: Hunan, China. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(3): 637
- [4] Tóth G, Hermann T, Silva M R, et al. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environ Int*, 2016, 88: 299
- [5] Chen N C, Zheng Y J, He X F, et al. Analysis of the Report on the national general survey of soil contamination. *J Agro Environ Sci*, 2017, 36(9): 1689
(陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1689)
- [6] He Z Q, Shen J, Ni Z L, et al. Electrochemically created roughened lead plate for electrochemical reduction of aqueous CO_2 . *Catal Commun*, 2015, 72: 38
- [7] Liu X M, Song Q J, Tang Y, et al. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: A multi-medium analysis. *Sci Total Environ*, 2013, 463-464: 530
- [8] Lin Z X. *Introduction to Environment Protection*. 2nd Ed. Beijing: Higher Education Press, 1999
(林肇信. 环境保护概论. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1999)
- [9] He K M, Wang S Q, Zhang J L. Blood lead levels of children and its trend in China. *Sci Total Environ*, 2009, 407(13): 3986
- [10] Xie Z M. Chemical cycles of lead in environment. *Environ Prot Sci*, 1996, 22(3): 8
(谢正苗. 环境中铅的化学循环. 环境保护科学, 1996, 22(3): 8)
- [11] Liu Y H, Wei X Y, Wang X M, et al. A study of the extraction and separation of the chemical form and available state of lead and cadmium in soil. *J Agric Univ Hebei*, 1998, 21(4): 44
(刘云惠, 魏显有, 王秀敏, 等. 土壤中铅镉的化学形态和有效态的提取与分离研究. 河北农业大学学报, 1998, 21(4): 44)
- [12] Egrani D E, Poyi N R, Wessey N. Synthesis of a copper(II) oxide-montmorillonite composite for lead removal. *Int J Miner Metall Mater*, 2019, 26(7): 803
- [13] Yang J Y, Yang X E, Wu Y Y, et al. Resource and bio-availability of lead in soil. *Chin J Soil Sci*, 2005, 36(5): 765
(杨金燕, 杨肖娥, 何振立. 土壤中铅的来源及生物有效性. 土壤通报, 2005, 36(5): 765)
- [14] Hu B F, Shao S, Ni H, et al. Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at Province level. *Environ Pollut*, 2020, 266: 114961
- [15] Wilson R, Jones-Otazo H, Petrovic S, et al. Revisiting dust and soil ingestion rates based on hand-to-mouth transfer. *Hum Ecol Risk Assess: Int J*, 2013, 19(1): 158
- [16] Wei Y H, Huang Q C. The toxicological effect of lead on the human health and its measures of preventing. *Stud Trace Elem Heal*, 2008, 25(4): 62
(韦友欢, 黄秋婵. 铅对人体健康的危害效应及其防治途径. 微量元素与健康研究, 2008, 25(4): 62)
- [17] Deng L, Luo F X, Wu Y Y, et al. Research progress of lead morphologic transfer and transformation in the environment// *Chinese Society for Environmental Sciences*. Kunming, 2013: 1836
(邓芝, 罗付香, 吴彦瑜, 等. 铅在环境中的形态迁移转化研究进展// 中国环境科学学会2013年学术年会. 昆明, 2013: 1836)
- [18] Huang Y H, Sun J M, Xu J, et al. Remediation of Pb-polluted soils around a smelter in Henan Province by oscillating washing with citric acid. *Conserv Util Miner Resour*, 2020, 40(4): 35
(黄业豪, 孙景敏, 徐靖, 等. 柠檬酸淋洗修复河南某冶炼厂周边 Pb 污染土壤. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 35)
- [19] Li Z T, Wang L, Wu J Z, et al. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron for immobilization of cadmium, lead, and arsenic in

- farmland soils: Encapsulation mechanisms and indigenous microbial responses. *Environ Pollut*, 2020, 260: 114098
- [20] Chen S B, Zhu Y G, Yang J C. Mechanism of the effect of phosphorus on bioavailability of heavy metals in soil-plant systems. *Tech Equip Environ Pollut Control*, 2003(8): 1
(陈世宝, 朱永官, 杨俊诚. 土壤-植物系统中磷对重金属生物有效性的影响机制. 环境污染治理技术与设备, 2003(8): 1)
- [21] Tessier A P, Campbell P, Bisson M X. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844
- [22] Quevauviller P, Rauret G, Griepink B. Single and sequential extraction in sediments and soils. *Int J Environ Anal Chem*, 1993, 51(1-4): 231
- [23] Li J L. Study on remediation and treatment of lead-zinc contaminated soil. *Resour Econ Environ Prot*, 2020(2): 53
(李金林. 铅锌污染土壤修复治理应用技术研究. 资源节约与环保, 2020(2): 53)
- [24] Lan L N, Sun X J. Review on the technology and application of lead contaminated soil remediation // *Proceedings of the 2015 International Symposium on Material, Energy and Environment Engineering*. Changsha City, 2015: 359
- [25] El-Hassanin A S, Labib T M, Dobal A T. Potential Pb, Cd, Zn and B contamination of sandy soils after different irrigation periods with sewage effluent. *Water Air Soil Pollut*, 1993, 66(3-4): 239
- [26] Douay F, Pruvot C, Roussel H, et al. Contamination of urban soils in an area of northern France polluted by dust emissions of two smelters. *Water Air Soil Pollut*, 2008, 188(1-4): 247
- [27] Wan Y S, Han H, Shen M, et al. Experimental study on electrokinetic remediation of Pb contaminated soil. *J Chang Univ Nat Sci*, 2018, 30(6): 66
(万玉山, 韩惠, 沈梦, 等. 铅污染土壤的电动修复实验研究. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(6): 66)
- [28] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, et al. Metal-contaminated soils: Remediation practices and treatment technologies. *Pract Period Hazard Toxic Radioact Waste Manage*, 2008, 12(3): 188
- [29] Yan K H, Dong Z M, Wijayawardena M A A, et al. The source of lead determines the relationship between soil properties and lead bioaccessibility. *Environ Pollut*, 2019, 246: 53
- [30] Li Y S, Hu X J, Sun T H, et al. Soil washing/Flushing of contaminated soil: A review. *Chin J Ecol*, 2011, 30(3): 596
(李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展. 生态学报, 2011, 30(3): 596)
- [31] Wang Z Z, Wang H B, Wang H J, et al. Effect of soil washing on heavy metal removal and soil quality: A two-sided coin. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2020, 203: 110981
- [32] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J Hazard Mater*, 2008, 152(1): 1
- [33] Li Y Y. *Research on In-Situ Remediation of PB, CD Contaminated by Leaching-Immobilization in Vegetable Soil* [Dissertation]. Chongqing: Southwest University, 2015
(李燕燕. 菜地土壤铅镉污染的原位淋洗-固化修复研究[学位论文]. 重庆: 西南大学, 2015)
- [34] Zhang X, Zhou A G, Gan Y Q, et al. Advances in bioremediation technologies of contaminated soils by heavy metal in metallic mines. *Environ Sci Technol*, 2010, 33(3): 106
(张溪, 周爱国, 甘义群, 等. 金属矿山土壤重金属污染生物修复研究进展. 环境科学与技术, 2010, 33(3): 106)
- [35] Sarwar N, Imran M, Shaheen M R, et al. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. *Chemosphere*, 2017, 171: 710
- [36] Gomes M A D C, Hauser-Davis R A, de Souza A N, et al. Metal phytoremediation: General strategies, genetically modified plants and applications in metal nanoparticle contamination. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2016, 134: 133
- [37] Chen W M, Wu C H, James E K, et al. Metal biosorption capability of *Cupriavidus taiwanensis* and its effects on heavy metal removal by nodulated *Mimosa pudica*. *J Hazard Mater*, 2008, 151(2-3): 364
- [38] Tang Y T, Qiu R L, Zeng X W, et al. Lead, zinc, cadmium hyperaccumulation and growth stimulation in *Arabidopsis paniculata* Franch. *Environ Exp Bot*, 2009, 66(1): 126
- [39] Ke X, Li P J, Gong Z Q, et al. Advances in Flushing agents used for remediation of heavy metal-contaminated soil. *Chin J Ecol*, 2004, 23(5): 145
(可欣, 李培军, 巩宗强, 等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展. 生态学报, 2004, 23(5): 145)
- [40] Liu S Y, Yue C S, Peng B, et al. Research progress on remediation technologies of chromium-contaminated soil: A review. *Chin J Eng*, 2018, 40(11): 1275
(刘仕业, 岳昌盛, 彭森, 等. 铬污染毒性土壤清洁修复研究进展与综合评价. 工程科学学报, 2018, 40(11): 1275)
- [41] Xu W W, Teng Y T, Ren J H, et al. Effect of different activators on the remediation of Cd and Pb single and compound contaminated soils. *Environ Pollut Control*, 2019, 41(8): 882
(许伟伟, 滕玉婷, 任静华, 等. 不同活化剂对镉、铅单一及复合污染土壤的修复效果影响. 环境污染与防治, 2019, 41(8): 882)
- [42] Chen C L, Tian T, Wang M K, et al. Release of Pb in soils washed with various extractants. *Geoderma*, 2016, 275: 74
- [43] Tampouris S, Papassiopi N, Paspaliaris I. Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques. *J Hazard Mater*, 2001, 84(2-3): 297
- [44] Wang X H, Liu Y G, Zeng G M, et al. Extraction of heavy metals from contaminated soils with EDTA and their redistribution of fractions. *Environ Sci*, 2006, 27(5): 1008
(王显海, 刘云国, 曾光明, 等. EDTA溶液修复重金属污染土壤的效果及金属的形态变化特征. 环境科学, 2006, 27(5): 1008)
- [45] Feng J, Zhang Z Q, Li N, et al. Washing of heavy metal contaminated soil around a lead-zinc smelter by several chelating agents and the leached soil utilization. *Chin J Environ Eng*, 2015, 9(11): 5617
(冯静, 张增强, 李念, 等. 铅锌厂重金属污染土壤的螯合剂淋洗修复及其应用. 环境工程学报, 2015, 9(11): 5617)
- [46] Chen X T, Wang X, Chen X. Study on the exaction efficiency of heavy metals by chelates. *Jiang Su Environ Sci Technol*, 2005, 18(2): 9
(陈晓婷, 王欣, 陈新. 几种螯合剂对污染土壤的重金属提取效率的研究. 江苏环境科技, 2005, 18(2): 9)
- [47] Wang Q W, Chen J J, Zheng A H, et al. Dechelation of Cd-EDTA complex and recovery of EDTA from simulated soil-washing solution with sodium sulfide. *Chemosphere*, 2019, 220(1): 1200

- [48] Yang Z H, Zhang S J, Liao Y P, et al. Remediation of heavy metal contamination in calcareous soil by washing with reagents: A column washing. *Procedia Environ Sci*, 2012, 16: 778
- [49] Papassiopi N, Tambouris S, Kontopoulos A. Removal of Heavy Metals from Calcareous Contaminated Soils by EDTA Leaching. *Water Air Soil Pollut*, 1999, 109: 1
- [50] Gao G L, Zhang W, Zhou L B, et al. Progress in chemical leaching of heavy metal contaminated soil. *Nonferrous Met Eng*, 2013, 3(1): 49
(高国龙, 张望, 周连碧, 等. 重金属污染土壤化学淋洗技术进展. 有色金属工程, 2013, 3(1): 49)
- [51] Ke X, Zhang F J, Zhou Y, et al. Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching. *Chemosphere*, 2020, 255: 126690
- [52] Gao K, Zhu R, Zou H, et al. Remediation of Pb, Cd, Cu contaminated soil by ultrasonic-enhanced leaching. *Chin J Environ Eng*, 2018, 12(8): 2328
(高珂, 朱荣, 邹华, 等. 超声强化淋洗修复Pb、Cd、Cu复合污染土壤. 环境工程学报, 2018, 12(8): 2328)
- [53] Zhang H, Gao Y, Xiong H. Removal of heavy metals from polluted soil using the citric acid fermentation broth: A promising washing agent. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2017, 24(10): 9506
- [54] Zeng H Z. *Remediation of Heavy Metals Contaminated by Lead and Cadmium by Natural Organic Acids and Surfactants* [Dissertation]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2018
(曾鸿泽. 天然有机酸与表面活性剂修复重金属铅、镉污染土壤的研究[学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2018)
- [55] Li R S, Li L Y. Enhancement of electrokinetic extraction from lead-spiked soils. *J Environ Eng*, 2000, 126(9): 849
- [56] Huang G Y, Su X J, Rizwan M S, et al. Chemical immobilization of Pb, Cu, and Cd by phosphate materials and calcium carbonate in contaminated soils. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, 23(16): 16845
- [57] Wu L S, Zeng D M, Mo X R, et al. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil. *Environ Sci*, 2015, 36(1): 309
(吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究. 环境科学, 2015, 36(1): 309)
- [58] Liu H Y, Zhang Y J, Chen N Y, et al. Effect of surface characteristics of hydroxyapatite on the remediation passivation effect of heavy metal contaminated soil. *Environ Chem*, 2018, 37(9): 1961
(刘弘禹, 张玉杰, 陈宁怡, 等. 羟基磷灰石表面特性差异对重金属污染土壤固化修复的影响. 环境化学, 2018, 37(9): 1961)
- [59] Su X J, Zhu J, Fu Q L, et al. Immobilization of lead in anthropogenic contaminated soils using phosphates with/without oxalic acid. *J Environ Sci*, 2015, 28: 64
- [60] Wang Y M, Chen T C, Yeh K J, et al. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *J Hazard Mater*, 2001, 88(1): 63
- [61] Wang J L, Xie S B, Tu G Q, et al. Comparison of several amendments for *in situ* remediation of lead-and cadmium-contaminated farmland soil. *J Agro Environ Sci*, 2019, 38(2): 325
(王建乐, 谢仕斌, 涂国权, 等. 多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 325)
- [62] Bashir S, Shaaban M, Hussain Q, et al. Influence of organic and inorganic passivators on Cd and Pb stabilization and microbial biomass in a contaminated paddy soil. *J Soils Sediments*, 2018, 18(9): 2948
- [63] Uchimiya M, Lima I M, Thomas Klasson K, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , and Pb^{II}) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(9): 5538
- [64] Puga A P, Abreu C A, Melo L C A, et al. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. *J Environ Manag*, 2015, 159: 86
- [65] Zhou H B, Meng H B, Zhao L X, et al. Effect of biochar and humic acid on the copper, lead, and cadmium passivation during composting. *Bioresour Technol*, 2018, 258: 279
- [66] Dai J, Liu Y S. Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} onto biochars derived from pyrolysis of four kinds of biomasses. *Acta Sci Nat Univ Pekin*, 2013, 49(6): 1075
(戴静, 刘阳生. 四种原料热解产生的生物炭对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特性研究. 北京大学学报(自然科学版), 2013, 49(6): 1075)
- [67] Teng F Y, Zhang Y X, Wang D Q, et al. Iron-modified rice husk hydrochar and its immobilization effect for Pb and Sb in contaminated soil. *J Hazard Mater*, 2020, 398: 122977
- [68] Li Y J, Li L, Liu Y M, et al. Remediation of lead-zinc polymetallic mine contaminated soils by MnFe_2O_4 micro-particles. *J Arid Land Resour Environ*, 2019, 33(1): 101
(李元杰, 李林, 刘永茂, 等. 铅锌矿区土壤重金属污染 MnFe_2O_4 纳米微粒修复技术研究. 干旱区资源与环境, 2019, 33(1): 101)
- [69] Zhao Q Y, Li X M, Yang Q, et al. Passivation of simulated Pb-and Cd-contaminated soil by applying combined treatment of phosphate, humic acid, and fly ash. *Environ Sci*, 2018, 39(1): 389
(赵庆圆, 李小明, 杨麒, 等. 磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤. 环境科学, 2018, 39(1): 389)
- [70] Zhang J J, Zhao Y Q, Wang F F, et al. Immobilization and remediation of Pb contaminated soil treated with bentonite, lignite and their mixed addition. *Ecol Environ Sci*, 2019, 28(2): 395
(张静静, 赵永芹, 王菲菲, 等. 膨润土、褐煤及其混合添加对铅污染土壤钝化修复效应研究. 生态环境学报, 2019, 28(2): 395)
- [71] Basta N T, McGowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environ Pollut*, 2004, 127(1): 73
- [72] Guo W, Zhang H Z, Yin X X, et al. Comparison of single and compound washing of remediating Pb contaminated soil of non-ferrous smelters. *Appl Ecol Env Res*, 2020, 18(1): 901
- [73] Li X W, Liu Z M, Luo Y X, et al. Research on biochar for remedying heavy metal contaminated soils with high concentration of lead and zinc contamination. *Ind Constr*, 2017, 47(9): 101
(李雄威, 刘正明, 罗元喜, 等. 生物炭修复高浓度铅锌污染土的试验研究. 工业建筑, 2017, 47(9): 101)