

我国土壤镉污染的现状及其修复措施

宋玉婷, 雷泞菲*

(成都理工大学环境学院, 成都 610059)

摘要:当前,我国土壤重金属污染较为严重,特别是镉污染因其毒性大、稳定、难去除等特点受到人们的广泛关注。在分析土壤镉污染现状、来源及危害的基础上,系统介绍了目前镉污染的物理修复、化学修复、生物修复等主要修复措施,并提出了加强镉污染源头控制、强化低累积农作物品种的筛选选育及修复技术的研究、完善相关法律法规等对策建议。

关键词:重金属;土壤污染;镉污染;污染防治;

中图分类号:X53;S15 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-1891(2018)03-0079-05

China's Cadmium Pollution Land Status and Restoration Measures

SONG Yu-ting, LEI Ning-fei*

(School of Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: At present, heavy metal pollution in our country is serious, especially cadmium pollution because of its high toxicity, stability and difficulty in removing. Based on the analysis of the present situation, sources and hazards of cadmium pollution in the soil, this paper systematically introduces the physical, chemical and biological remediation measures for cadmium pollution. Some suggestions were put forward to strengthen the source control of cadmium pollution, the selection and breeding of low-cumulative crop varieties, and to improve relevant laws and regulations.

Keywords: heavy metal; soil pollution; Cadmium pollution; pollution control

近年来,随着工业的发展,重金属污染物在土壤中大量累积,造成土壤环境恶化,令人堪忧。2011年《新世纪》周刊《镉米杀机》的新闻报道掀起了“48号魔鬼”——重金属镉的神秘面纱,唤起了全社会对于土壤重金属镉污染的极大关注^[1]。土壤重金属镉污染的危害巨大,具有毒性大、稳定、难去除的特点,如何有效修复是目前研究的难点。本文在对目前国内外采用的镉污染物理修复、化学修复、生物修复等主要修复措施进行系统分析的基础上,提出解决的对策建议,以期推动镉污染的科学治理。

1 我国土壤重金属镉污染现状、来源及危害

1.1 镉污染现状

从近年的有关资料看,我国各地均存在着不同程度的镉污染问题。1980年农业环境报告显示,我国镉污染耕地为9 333 hm²,到2003年达到1.33×10⁴ hm²,有11处污灌区土壤镉含量已达到生产“镉米”的程

度^[2-3]。2014年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国耕地土壤点位超标率为19.4%,其中,镉污染物点位超标率达到7.0%,是主要的重金属污染物之一^[4]。

目前,我国镉污染土壤的面积已达2×10⁵ km²,占总耕地面积的1/6^[5],涉及11个省市的25个地区,部分地区的污染十分严重。如作为我国最大水稻主产区的湖南省,是土壤镉污染重灾区,具有覆盖范围广、面积大的特点^[6]。2013年的“镉米”事件震惊全国。以株洲市为例,2013年超标5倍以上的镉污染面积达1.6万hm²,重度污染达34 410 hm²,这些耕地已经不宜耕种^[7]。再如上海蚂蚁浜地区污染土壤镉质量分数达21.48 mg/kg^[8],广州郊区老污灌区土壤镉质量分数高达228.0 mg/kg^[9]。而沈阳张士灌区一闸土壤镉质量分数达5~76.68 mg/kg^[10]。

镉污染的另外一个重要指标是污染区的农作物中的镉含量水平^[11]。2000年,农业部环境监测系统对14个省会城市的2 110个样品进行了检测,数

收稿日期:2018-07-28

基金项目:四川省“十三五”育种攻关重点项目(2016NYZ0021);2017冶金地质局项目(AHZ012);西昌学院“两高”人才项目(LGLS201802)。

作者简介:宋玉婷(1997—),女,四川西昌人,本科,研究方向:生物工程。*为通信作者:雷泞菲(1974—),女,四川阆中人,教授,博士,研究方向:植物发育生物学。

据显示,蔬菜中镉质量分数超标率高达23.5%,最多的超过了食品卫生标准的17倍^[8]。成都东郊污灌区生产的大米镉质量分数严重超标,高达1.65 mg/kg,超过WHO/FAO标准约7倍^[2]。由此可见,我国土壤镉污染已很严重,影响农业的可持续发展。

1.2 镉污染的来源

土壤镉污染主要是受自然背景值和人类工农业生产活动等多重因素叠加影响而致。我国土壤镉背景值为0.097 mg/kg,远低于0.35 mg/kg的世界均值^[13-14]。因此,人类活动对镉污染的贡献很大,一般认为,金属冶炼和加工是环境中镉污染的主要来源,其次是农业投入品污染。

1.2.1 工矿企业镉污染

近年来,随着我国工业的发展,工矿企业排放的烟尘、废气、废水中含有的镉进入水体和土壤,造成局部地区镉严重污染。金属矿山的开采、冶炼会导致周边地区重金属含量超标。享有“有色金属之乡”之称的湖南省,其土壤中的镉污染来源主要为工业“三废”。据调查,2011年该省工业废水中排放量位居全国前列,占40%^[15]。在金属矿山的开采中,未经处理的含大量镉离子的酸性废水进入河流和土壤,造成污染^[16]。而在一些冶炼废渣、重金属尾矿和矿渣的长期露天堆放过程中,重金属向周围土壤扩散,对生态环境造成影响,如铬渣堆放区的Cd等重金属含量严重超标。

1.2.2 化肥农药等农业投入品污染

化肥农药等农业生产投入品的过量使用,会破坏土壤环境,导致土壤镉污染。部分农药含有Cd、Pb、Hg、As等,化肥中重金属含量最多的过磷酸盐类含有Cd、Pb、As等^[17]。以水稻生产为例,广泛使用的磷铵、过磷酸钙、普通过磷酸钙、重过磷酸钙等四类磷肥,镉的质量分数分别为7.6~157.0、83.0~142.0、9.3~10.4、24.8 mg/kg,如果大量施用将导致土壤镉含量超标。而酸性肥料的过量施用,则会导致土壤酸性增强,pH值下降,镉元素活性增强,从而提升水稻对镉的吸收^[4]。此外,如果施用的有机肥中化学制剂及重金属等杂质中的镉元素含量较高,未经处理的含有镉污染物的牲畜粪便也会造成土壤镉污染。而塑料大棚和地膜等农用薄膜中使用的热稳定剂含有Cd等重金属,大量使用也会造成土壤污染^[18]。

1.3 镉污染的危害

镉是重金属“五毒”元素之一,具有很强的生物迁移性和毒性,难降解,易被作物吸收富集,影响其生长,降低其产量和品质,还能够经食物链在人体

累积,危害人体健康^[6]。据统计,全世界每年向环境中释放高达3万t镉,我国每年由工业废弃物排放到环境中的镉总量约680 t^[2]。镉的迁移性强,进入到土壤的镉约有87%,而一旦进入土壤,将难以彻底清除,并极易被农作物吸收累积,危害其生长^[19]。

由于镉不是人体必需的微量元素,具有较强的致癌、致畸及致突变作用,会造成骨骼、肝肾、遗传及免疫系统等的系列损伤,并诱发多种癌症,正因为如此,联合国环境规划署(UNEP)将其列为了具有全球性意义的危险化学物质^[20]。据报道,广西某矿区居民因长期食用当地生产的“镉米”,已出现“骨痛病”症状^[21]。

2 镉污染修复措施

随着科技、工业、经济等不断发展,镉污染情况日益严峻,对镉污染土壤的防治迫在眉睫。如何对镉污染土地进行有效修复并快速恢复受污染土壤是当前重金属污染土壤修复治理中的重难点问题。目前,对镉污染土壤的修复措施主要分为三类:物理修复措施、化学修复措施、生物修复措施^[4]。

2.1 物理修复措施

镉污染土壤的物理修复措施是指利用物理方法对受污染的土壤进行修复,将土壤中的镉去除或分离,从而降低土壤中镉浓度。主要的措施有客土法、换土法、清洗法、深耕翻土法、电修复技术等^[4,22]。物理修复的优点在于效率高、见效快、能将污染土壤彻底修复;但物理修复有工程量较大、成本昂贵、易造成土体结构的破坏、影响土壤肥力等局限性。本文主要介绍客土法、换土法、清洗法、电修复技术以及介绍一些能改良土壤的矿物材料。

客土法又叫做排土客地法。是指将大量无污染土壤盖在污染土壤表层或与污染土壤混合,使土壤中的镉浓度降至临界危害浓度以下或减少植物根系与镉的接触,从而达到治理镉污染土地的目的^[23]。换土法是将干净土壤直接替换原有的污染土壤,该方法适合用于小面积镉污染土壤,可以有效防止污染范围扩大。但客土、换土等方法工程量大、需要耗费大量的人力物力且可能造成二次污染,难以大规模推广。清洗法是指运用水或某些水溶液将土壤污染物冲至植物根部外层,然后利用特定试剂与重金属结合,形成较稳定的络合物或沉淀,降低土壤中重金属的毒性并防止污染范围扩大^[22]。但利用清洗法进行土壤修复时应慎重,例如蒋先军^[24]等研究发现,将EDTA加入镉污染土壤,一周后土壤中Cd形态发生了改变,水溶态Cd增加了

数百倍,印度芥菜地上部和地下部的生长都受到了抑制,可能是因为EDTA反而增加了Cd对植物的毒性。电修复技术是指在土壤外加上直流电场,土壤中的重金属会在电场作用下发生一系列作用,例如电渗、电解、扩散等,再通过收集系统将重金属收集并治理。

2.2 化学修复措施

化学修复措施是指向污染土壤施加化学试剂、改良剂,改变镉在土壤中的存在形态和土壤氧化还原点位、PH等,通过分离、吸附、转化、降解等作用降低镉的生物有效性,减少镉对其他生物的危害。目前,化学修复措施主要包括化学氧化/还原技术、溶剂浸提技术、化学淋洗技术、施入改良剂或抑制剂等(环境保护部自然生态保护司,2011)。化学修复镉污染土壤中的常用物质有磷酸盐、石灰、硅酸盐等^[4]。化学修复具有原位修复,简单易操作等优点,但由于其仅改变土壤中镉的存在形态,在特定情况下镉可能会被再次活化,难以达到永久性修复的目的。因此,化学修复措施仅适用于镉污染程度较低的地区^[25]。

除上述方法外,还可以利用一些材料对Cd的污染土壤进行改良,例如钠基膨润土、膨润土、沸石、硅藻土、海泡石等^[26-27]。其原理是使重金属在矿物材料的表面或内部孔道内赋存,通过矿物的表面吸附、孔道过滤、结构调整、离子交换等作用^[28],不仅可以抑制植物对镉的吸收,降低镉的生物有效性^[27],还可以对土壤进行改良^[29]。不同矿物材料在土壤有效态Cd质量分数最低时对应的添加量与土壤PH值、植物中Cd质量分数减少程度之间的关系,如表1所示。

表1 近年来研究的部分成果

材料	原始土壤镉质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	土壤有效态Cd质量分数最低对应的添加量/ (mg·kg ⁻¹)	土壤中有有效态Cd质量分数降低程度/%	参考文献
钠基膨润土	5.000	20	21.40	[26]
膨润土	5.000	30	27.63	[26]
沸石	5.000	50	27.24	[26]
硅藻土	5.000	40	32.30	[26]
海泡石	3.000	20	21.50	[27]
鸡粪	0.773	10	42.40	[30]
泥炭	0.773	10	37.90	[30]
石灰	0.773	7	53.00	[30]

2.3 生物修复措施

生物修复是利用某些特定的动、植物和微生物吸收或降解土壤中的污染物,从而降低土壤中污染

物含量。生物修复是指利用某些特定的动、植和微生物作为修复主体,吸附、降解、固定、转化土壤中镉,对土壤进行修复治理。其主要分为三类:植物修复、微生物修复和动物修复。生物修复是一种绿色环保的修复方法,具有操作简单、适用性广,成本低,不会造成二次污染,符合生态发展规律等优点^[31]。但由于生物的一些自身因素,例如植物根系生长范围有限,动物生长易受环境等因素影响等限制,生物修复也有一定的局限性。

植物修复是指利用超富集植物来吸收、富集、分解污染土地的金属镉,属于原位修复方法。植物修复技术应用较广,除操作相对简单,成本低的优点外,还能与城市美化设计相结合,具有环境美学性。但是,植物修复也有其局限性,因为植物根系一般生长在土壤表层,对深层土壤污染的修复能力较差^[32],且大多数超积累植物主要积累某种重金属,在复合污染的土壤中修复效果不佳。植物修复主要包括植物提取、植物挥发、植物稳定、根际圈生物降解和根系过滤^[33]。近年来,科研工作者们寻找到了许多能有效富集镉的超富集植物,如表2所示。

表2 部分典型的镉超富集植物

植物	土壤镉质量分数/(mg·kg ⁻¹)	地上部分镉质量分数/(mg·kg ⁻¹)	参考文献
龙葵(Solanum nigrum L.)	25	128.40	[34]
宝山堇菜(Viola baoshanensis)	663	1168.00	[35]
商陆(Phytolaccaacinoso)	100	286.09	[36]
圆锥南芥(Arabis paniculata L.)	30	3569.00	[37]
芥菜型油菜(Brassica junica)	20	583.70	[37]
印度芥菜(Brassica juncea)	100	230.00	[38]
小白菜(Brassica campestris L.)	100	268.00	[39]
叶用红苜蓿(Beta vulgaris var.cicla L.)	100	300.23	[40]
三叶草(Trifolium repens)	10	232.20	[41]
三叶鬼针草(Bidens pilosa L.)	100	119.10	[42]

微生物修复是利用土壤中微生物(主要包括细菌,真菌,藻类微生物等)通过生物氧化-还原和生物吸附作用于土壤中重金属污染物^[25]。微生物通过生物氧化-还原作用改变镉的氧化-还原的状态,或通过对环境中镉进行生物吸附,降低重金属含量和毒性。微生物修复成本低、对环境危害小、操作简单并且易于管理,具有良好的研究价值和运用前景^[43]。例如,江春玉等^[44]研究发现一种具有良好铅镉抗性的细菌WS34,在Cd 100 mg/kg土壤中接入细菌后,种植的油菜地上部Cd质量分数为242.6 mg/kg,比对照组高58.4%。盛下放等^[45]从土壤中分离得到细菌RJ16,将其接种到Cd 200 mg/kg的土壤中并进

行番茄盆栽试验,与对照组相比番茄镉质量分数分别增加64.2%、46.3%、107.8%。

动物修复是指利用土壤中某些低等动物的代谢活动吸收、转化和分解土壤中重金属污染物,改善土壤理化性质,从而达到修复污染土壤的目的^[4]。例如,俞协治等^[47]通过模拟实验发现,蚯蚓活动可以显著提高Cd污染土壤上黑麦草地上部的生物量从而间接影响植物对Cd的修复效率。Ramseier等^[47]研究发现在Cd 3 mg/kg时蚯蚓可以富集Cd 120 mg/kg,具有良好的镉富集能力。成杰民等^[48]研究发现,加入蚯蚓能使菌根的侵染率提高9%,对Cd污染土壤进行蚯蚓-菌根处理可以相提高土壤中黑麦草的生物量及土壤中Cd生物有效性。

3 我国镉污染土壤修复的对策建议

目前,我国土壤重金属污染问题严重,每年因重金属污染的粮食高达1 200万t,造成的直接经济损失超过200亿元。镉污染是最严重的重金属污染物之一。随着工农业废物废水的随意排放,土壤中镉大量累积,严重影响了农作物的生长和人们的食品安全。我国镉土壤污染修复治理起步时间不长,

当前应夯实基础,着重源头控制,预防为主,保护优先,牢记“防重于治”^[49]。另外,在基础理论、修复机理等方面还需大量研究。应在以下几方面加强控制和突破:

1. 镉污染源头控制。对镉污染最根本的措施是从源头上切断污染源,加强对相关企业的排查和废弃物的管理,阻止污染物进入周围环境,才能真正控制镉污染。

2. 低累积农作物品种的筛选和选育。由于全球空气、水等循环,土壤中或多或少存在一定量的镉,应加强筛选和选育低累积农作物品种,减少农作物体内吸收的镉,将镉对人的影响降低到最小。

3. 加强有效的镉污染去除技术和镉污染土壤修复技术的研究。科研工作者应加强镉污染去除技术和镉污染土壤的修复技术的研究。加强基础理论、修复机理等研究,将研究成果转化成实用技术,更有效的对镉污染土壤进行修复治理。

4. 完善相关法律法规,加强监督。借鉴国外经验,扩大责任主体范围,落实“土十条”的精神,建立完善土壤污染防治的规划、监督管理、公众参与等法律制度。

参考文献:

- [1] 宫靖. 镉米杀机[EB/OL].[2018-03-10].<http://magazine.caixin.com/2011/cwcs437/>.
- [2] 发现者. 镉命之路:危及中国稻米的镉污染[EB/OL].(2015-03-20).<http://discover.news.163.com/special/cadmium/>.
- [3] 镉大米事件的反思和对策[EB/OL].(2013-07-03).http://www.cdlsj.gov.cn/art/2013/7/3/art_8712_1363805.html.
- [4] 李婧,周艳文,陈森,等.我国土壤镉污染现状、危害及其治理方法综述[J].安徽农学通报,2015,21(24):104-107.
- [5] 李玉浸.集约化农业的环境问题与对策[M].北京:中国农业出版社,2001:57-82.
- [6] 方琳娜,方正,钟豫.土壤重金属镉污染状况及其防治措施——以湖南省为例[J].现代农业科技,2016(7):212-213+219.
- [7] 财新网.湖南一工业园造成周边五村严重镉污[EB/OL].(2014-04-24).http://china.caixin.com/2014-04-24/100670206_all.html.
- [8] 冉烈,李会合.土壤镉污染现状及危害研究进展[J].重庆文理学院学报(自然科学版),2011,30(4):69-73.
- [9] 王凯荣.我国农业重金属污染现状及其治理利用对策[J].农业环境保护,1997,16(6):174-178.
- [10] 吴燕玉,陈涛,张学询.沈阳张士灌区Cd污染生态研究[J].生态学报,1989,9(1):21-26.
- [11] 柳絮,范仲学,张斌,等.我国土壤镉污染及其修复研究[J].山东农业科学,2007,6(6):94-97.
- [12] 利锋.镉污染土壤的植物修复[J].广东微量元素科学,2004,11(8):22-26.
- [13] 许嘉林,杨居荣.陆地生态系统中的重金属[M].北京:中国环境科学出版社,1995.
- [14] 孟凡乔,史雅娟,吴文良.我国无污染农产品重金属元素土壤环境质量标准的制定与研究进展[J].农业环境保护,2000,19(6):356-359.
- [15] KEVIN B,SAMANTHA H,MENGJIAO W,*et al*.Distribution of Metals in Soils from Uncultivated Land, Soils from Rice Fields and in Rice Grown in the Area of an Industrial Complex with Metal Smelting and Processing Facilities in Hunan Province, China[R].Exeter:University of Exeter,2014.
- [16] 刘育红.土壤镉污染的产生及治理方法[J].青海大学学报,2006,24(2):75-79.
- [17] 张强.浅谈重金属污染农田的修复方法——以黑麦草治理花垣铅锌矿区农田土壤重金属污染为例[J].资源节约与环保,2015(10):170-174.
- [18] 齐双.土壤重金属植物修复技术研究进展[J].农家参谋,2018(5):69-70.
- [19] 熊严俊.我国土壤污染现状及治理措施[J].资源与环境科学,2010(8):293-295.

- [20] 彭少邦,蔡乐,李泗清.土壤镉污染修复方法及生物修复研究进展[J].环境与发展,2014,3(3):86-90.
- [21] 崔力拓,耿世刚,李志伟.我国农田土壤镉污染现状及防治对策[J].现代农业科技,2006(11):184-185.
- [22] 曾咏梅,毛昆明,李永梅.土壤中镉污染的危害及其防治对策[J].云南农业大学学报,2005(3):360-365.
- [23] 李永涛,吴启堂.土壤污染治理方法研究[J].农业环境保护,1997(3):118-122+144.
- [24] 蒋先军,骆永明,赵其国.镉污染土壤的植物修复及其EDTA调控研究II.EDTA对镉的形态及其生物毒性的影响[J].土壤,2001(4):202-204.
- [25] 张兴梅,杨清伟,李扬.土壤镉污染现状及修复研究进展[J].河北农业科学,2010,14(3):79-81.
- [26] 律琳琳,金美玉,李博文,等.4种矿物材料改良Cd污染土壤的研究[J].河北农业大学学报,2009,32(1):1-5.
- [27] 李明德,童潜明,汤海涛,等.海泡石对镉污染土壤改良效果的研究[J].土壤肥料,2005(1):42-44.
- [28] 鲁安怀.环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J].岩石矿物学杂志,2001(4):371-381.
- [29] 代允超,吕家琬,刁展,等.改良剂对不同性质镉污染土壤中有效镉和小白菜镉吸收的影响[J].农业环境科学学报,2015,34(1):80-86.
- [30] 金兰淑,林国林,许泳峰,等.重金属污染土壤的植物修复最新研究动态[J].世界农业,2008(8):47-51
- [31] CHANEY R L, MALIK M, LI Y M, et al. Phytoremediation of Soil Metals[J]. Current Opinion in Biotechnology, 1997, 8(3): 279-284.
- [32] 李文一,徐卫红,李仰锐,等.土壤重金属污染的植物修复研究进展[J].污染防治技术,2006,19(2):18-22.
- [33] 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(24):2568-2573.
- [34] 刘威,束文圣,蓝崇钰.宝山堇菜(*Viola baoshanensis*)——一种新的镉超富集植物[J].科学通报,2003(19):2046-2049.
- [35] 聂发辉.镉超富集植物商陆及其富集效应[J].生态环境,2006(2):303-306.
- [36] 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(4):135-136.
- [37] 苏德纯,黄焕忠.油菜作为超积累植物修复镉污染土壤的潜力[J].中国环境科学,2002(1):49-52.
- [38] 郭艳杰,李博文,杨华.印度芥菜对土壤Cd,Pb的吸收富集效应及修复潜力研究[J].水土保持学报,2009,23(4):130-135.
- [39] 段云青,王艳,雷焕贵.小白菜对Cd污染石灰性土壤的修复[J].广西农业科学,2007(2):177-180.
- [40] 李玉双,孙丽娜,孙铁珩,等.超富集植物叶用红苋菜(*Beta vulgaris var. cicla* L.)及其对Cd的富集特征[J].农业环境科学学报,2007(4):1386-1389.
- [41] 刘勇,刘燕,杨丹,等.三叶草(*Trifolium repens*)用于土壤镉污染的修复潜力[J].农业环境科学学报,2017,36(11):2226-2232.
- [42] 孙约兵,周启星,王林,等.三叶鬼针草幼苗对镉污染的耐性及其吸收积累特征研究[J].环境科学,2009,30(10):3028-3035.
- [43] 曹霞.耐铅镉微生物的筛选及其对污染土壤铅镉化学形态的影响[D].武汉:华中农业大学,2009.
- [44] 江春玉,盛下放,何琳燕,等.一株铅镉抗性菌株WS34的生物学特性及其对植物修复铅镉污染土壤的强化作用[J].环境科学学报,2008(10):1961-1968.
- [45] 盛下放,白玉,夏娟娟,等.镉抗性菌株的筛选及对番茄吸收镉的影响[J].中国环境科学,2003(5):20-22.
- [46] 俞协治,成杰民.蚯蚓对土壤中铜、镉生物有效性的影响[J].生态学报,2003(5):922-928.
- [47] RAMSEIER S, MARTIN M, HAERDI W, et al. Bioaccumulation of Cadmium by *Lumbricus terrestris*[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 1989, 22(1-4):189-196.
- [48] 成杰民,俞协治,黄铭洪.蚯蚓-菌根在植物修复镉污染土壤中的作用[J].生态学报,2005(6):1256-1263.
- [49] 赵英民.我国水土污染防治形势与对策[EB/OL].[2018-03-01].http://www.npc.gov.cn/npc/xinwen/2017-04/28/content_2021060.htm.