

李菁乔, 张文静, 秦运琦, 等. 铬在土壤中环境行为及修复研究进展[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(12): 36–42.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.12.007

铬在土壤中环境行为及修复研究进展

李菁乔¹, 张文静¹, 秦运琦¹, 王珩安², 范 宁³

(1. 吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室/吉林大学环境与资源学院, 吉林长春 130021;
2. 东北师范大学附属中学, 吉林长春 130022; 3. 山东省淄博市水文局, 山东淄博 255000)

摘要:重金属铬(Cr)对人体健康造成极大危害, Cr 污染土壤修复技术研究对于改善土壤及地下水土环境有重大意义。本文介绍重金属 Cr 在土壤中的环境行为及其影响因素, 揭示 Cr 在土壤中的环境行为主要包括吸附、迁移、氧化还原和沉淀溶解等。影响重金属 Cr 在土壤中环境行为的因素主要为土壤 pH 值、土壤氧化还原电位(Eh 值)、土壤类型及土壤有机质。结合近期研究热点, 探究胶体与 Cr 在协同作用下的迁移机制。在此分析基础上, 总结了国内外已有 Cr 污染土壤的最新修复研究进展并分析其适用性。目前 Cr 污染土壤修复技术日益丰富, 修复材料趋于对环境友好且多样化, 但由于大多数修复技术研究停留于试验阶段, 对于实际场地中土壤环境的复杂性和多变性, Cr 污染土壤修复技术遴选及其应用还需进一步探讨。

关键词:铬污染土壤; 胶体; 环境行为; 修复方法

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)12-0036-07

土壤中铬(Cr)污染修复技术已有很多报道, 其主要修复思路分为 2 种: (1) 改变 Cr 在土壤中的形态, 降低其在土壤中的迁移性。 (2) 通过相关技术将土壤中的 Cr 彻底清除。这 2 种修复思路所发展成的主要修复技术包括固化/稳定化修复技术^[1]、电动修复技术^[2]、化学还原修复技术^[3]、化学淋洗修复技术^[4]、植物修复技术^[5]、微生物修复技术^[6]等。由于土壤 Cr 污染不仅对农作物及人体产生危害, 还易引发地下

水污染, 因此近年来国内外众多学者对于研究土壤中 Cr 修复技术愈加重视。

本文在国内外大量相关研究的基础上, 总结了土壤 Cr 污染修复进展以及现阶段研究热点, 通过对土壤中 Cr 环境行为研究, 分析了各种修复方法机制及适用性, 并结合笔者所在课题组的研究方向, 简析了胶体与土壤污染物 Cr 在协同作用下的迁移机制, 为土壤 Cr 污染修复技术提供新的参考思路 and 依据。

1 Cr 在土壤中的环境行为

1.1 Cr 污染现状

土壤中 Cr 污染的主要来源包括 Cr 盐工厂排放 Cr 渣以及堆积场地中 Cr 渣积累, 此外制革业、印染业、大气沉降等重金属污染物质排放等也可以导致土壤中的 Cr 污染^[7]。2014

收稿日期: 2019-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 41472215)。

作者简介: 李菁乔(1994—), 女, 辽宁鞍山人, 硕士研究生, 研究方向为污染水文地质。E-mail: 779382693@qq.com。

通信作者: 张文静, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为污染水文地质。E-mail: zhangwenjing80@hotmail.com。

[80] Wang Q, Guan C, Wang P, et al. *AtHKT1;1* and *AtHAK5* mediate low-affinity Na⁺ uptake in *Arabidopsis thaliana* under mild salt stress[J]. *Plant Growth Regulation*, 2015, 75(3): 615–623.

[81] Zhang J L, Flowers T J, Wang S M. Mechanisms of sodium uptake by roots of higher plants[J]. *Plant and Soil*, 2009, 326(1/2): 45–60.

[82] Kader M A, Seidel T, Gollack D, et al. Expressions of *OsHKT1*, *OsHKT2*, and *OsVHA* are differentially regulated under NaCl stress in salt-sensitive and salt-tolerant rice (*Oryza sativa* L.) cultivars[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2006, 57(15): 4257–4268.

[83] An D, Chen J G, Gao Y Q, et al. *AtHKT1* drives adaptation of *Arabidopsis thaliana* to salinity by reducing floral sodium content[J]. *PLoS Genetics*, 2017, 13(10): e1007086.

[84] Roxas V P, Lodhi S A, Garrett D K, et al. Stress tolerance in transgenic tobacco seedlings that overexpress glutathione S-transferase/glutathione peroxidase[J]. *Plant and Cell Physiology*, 2000, 41(11): 1229–1234.

[85] 刘晓忠, 王志霞, 李建坤. 低盐锻炼提高水稻幼苗耐盐性及其与

活性氧毒害的关系[J]. *中国水稻科学*, 1997, 11(1): 33–38.

[86] 罗黄颖, 杨丽文, 高洪波, 等. γ -氨基酸浸种对番茄种子及幼苗耐盐性调节的生理机制[J]. *西北植物学报*, 2011, 31(11): 2235–2242.

[87] 胡晓辉, 邹志荣, 杨振超, 等. Spd 诱导 NaCl 胁迫下番茄种子萌发和幼苗耐盐性效应研究[J]. *北方园艺*, 2009(10): 5–8.

[88] 杨 瑾, 廉 华, 王彦宏, 等. 外源海藻糖对 NaCl 胁迫下番茄幼苗生理指标的影响[J]. *河南农业科学*, 2009, 38(12): 97–100.

[89] 马 光. 外源一氧化氮对盐胁迫下大豆幼苗生理指标的影响[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43(7): 96–97.

[90] 林晓辉, 邓用川, 李冠一. 外源 DNA 导入辣椒、番茄、茄子培育耐盐植株的研究[C]//中国生物化学与分子生物学会农业生物化学与分子生物学会第八次学术研讨会论文集, 2008: 32–35.

[91] Niu M L, Huang Y, Sun S T, et al. Root respiratory burst oxidase homologue-dependent H₂O₂ production confers salt tolerance on a grafted cucumber by controlling Na⁺ exclusion and stomatal closure[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2018, 69(14): 3465–3476.

年颁布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤点位总超标率为 16.1%,Cr 点位超标率达 1.1%,全国范围内受 Cr(Ⅵ)污染土壤量高达 1 500 万 t。国内外关于 Cr(Ⅵ)污染事件常有报道,1975 年,日本东京地区由于 Cr 渣处理不当,频繁暴发大量 Cr(Ⅵ)污染公害事件;1993 年,美国加州 Hinkley 镇某电力公司暴发 Cr(Ⅵ)污染事件,造成地下水严重污染。此外,我国上海市、天津市、河南省等 Cr 工业区均发生过土壤 Cr 污染,其影响范围已扩大到粮食作物,土壤中的 Cr 由植物及食品通过食物链进入人体内,造成巨大的潜在危害^[8],近期国内外 Cr 污染场地及食品中的 Cr 污染现状见表 1、表 2。

表 1 国内外 Cr 污染场地现状

场地名称	Cr(Ⅵ)含量 (mg/kg)	年份	参考文献
多伦多,加拿大	210.00	2015	[9]
伊朗 Damghan	739.35	2015	[10]
澳大利亚南部	1 545.00	2017	[11]
云南曲靖铬渣污染场地	1 400.00	2011	—
山东青岛某铬渣污染场地	51.13 ~ 1 322.40	2012	[12]
江苏苏州某铬渣污染场地	2 365.00	2012	[12]
湖南新乡某铬渣污染场地	2 099.00 ~ 11 400.00	2014	[12]

表 3 Cr 在不同 pH 值条件下的理化性质^[18]

价态	pH 值	存在形式	存在形态	毒性	存在条件
Cr(Ⅵ)	<1.0	Cr ₂ O ₇ ²⁻	离子态	毒性强、迁移性强	氧化环境
	1.0 ~ 6.0	HCrO ₄ ⁻	离子态		
	>6.0	CrO ₄ ²⁻	离子态		
Cr(Ⅲ)	<3.0	Cr ³⁺	离子态	毒性弱、迁移性弱	还原环境
	>3.5	Cr(OH) ²⁺	水合态		
		Cr(OH) ₃	沉淀固态		
		Cr(OH) ₄ ⁻	水合态		

成水稻和玉米等作物减产;对于微生物,Cr(Ⅵ)有毒性作用,可以降低土壤中微生物的调节和代谢作用,Cr(Ⅵ)在人体内过量会导致急性或慢性中毒,引起皮肤及肝脏病变,甚至可致癌^[17]。

1.3 Cr 在土壤中的环境行为

Cr 在土壤中的环境行为是指 Cr 在土壤中发生吸附、迁移、氧化还原和沉淀溶解等过程^[19]。Cr 进入土壤中后首先发生吸附作用。吸附作用是指由于土壤中 Cr 与土壤胶体发生静电作用,使得土壤胶体离子分布不均。可由吸附动力学与吸附热力学 2 个方面对土壤中的 Cr 吸附情况进行定量描述,并用不同方程及模型进行拟合,易秀等通过研究表明,Langmuir 模型、Freundlich 模型可准确描述土壤胶体对 Cr(Ⅵ)的等温吸附情况^[20~21]。

Cr(Ⅲ)在碱性土壤中被土壤胶体吸附或以沉淀形式存在,通过吸附作用完成对 Cr(Ⅲ)的固定,因此 Cr(Ⅲ)在土壤中迁移性较差;土壤 Cr 以络合物形式存在时,具有较高迁移性,生物可利用性大,在土壤中易发生扩散过程。土壤中的 Cr 的迁移性、生物可利用性与 Cr 价态关系密切,由于 Cr(Ⅲ)易水解,一般以沉淀形式存在于土壤中,Cr(Ⅵ)由于较高的迁移性及生物可利用性大,在土壤中一般以游离态形式存在^[19]。

表 2 国内各地食品中的 Cr 污染现状

年份	食品来源地	食品种类	超标率 (%)	参考文献
2006	北京	豆类零食	25.00	[13]
2007	汕头	蔬菜	95.65	[13]
2010	河北	明胶食品	86.70	[13]
2012	广州	明胶食品	41.77	[14]
2013	海南	贝类	35.80	[13]
2015	广州	大米	26.67	[15]

1.2 Cr 在土壤中的理化性质

根据 Tessier 等的理论,Cr 在土壤中主要有 7 种存在形态,包括水溶态、交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、沉淀态、残渣态等^[16]。其存在价态主要为 Cr(Ⅵ)、Cr(Ⅲ),Cr(Ⅵ)在土壤中主要以离子形态存在,具有较高的迁移性,不被土壤胶体吸附,从而产生较强毒性;Cr(Ⅲ)的存在形态与 pH 值相关,在酸性条件下 Cr(Ⅲ)通常以阳离子形态存在,在碱性条件下通常以沉淀或阴离子形态存在,迁移性较差,毒性较弱。Cr 在不同 pH 值条件下的理化性质见表 3。Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)在一定条件下可发生相互转化,Cr(Ⅵ)的毒性是 Cr(Ⅲ)的 100 倍,研究表明,Cr(Ⅵ)可使某种鱼类染色体变异或损伤;Cr(Ⅵ)可抑制植物生长,造

Cr(Ⅵ)在酸性土壤条件下可以发生氧化还原反应,形成 Cr(Ⅲ)沉淀,因此 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)在一定条件下可发生转化。其转化过程能够影响其生物有效性和毒性,有利于规避土壤污染。目前对 Cr 环境行为影响因素的研究限于单一因素影响,多种因素交互下的影响因素研究涉猎较少,包括土壤类型、土壤 pH 值、土壤氧化还原电位(Eh 值)、土壤中铁锰化合物及有机质等。

2 土壤中 Cr 环境行为的影响因素

2.1 土壤 pH 值

在吸附方面,pH 值影响土壤中的 Cr 形态和土壤对 Cr 的吸附规律,研究表明,土壤胶体对于 Cr(Ⅲ)有吸附作用,这种吸附是由静电力作用而产生的非专性吸附,且吸附强度随着 pH 值升高而增强;随着 pH 值增大,土壤中的 Cr(Ⅵ)吸附量呈现先上升后急剧下降的趋势^[22]。pH 值不仅影响着吸附量变化,并且影响着土壤 Cr 吸附动力学特征,此外,土壤、矿物对 Cr(Ⅲ)吸附和沉淀作用随着 pH 值增大可以分为 4 个区域,分别为吸附区、吸附-沉淀区、稳定沉淀区、水解区^[23]。

在迁移转化方面,通过试验表明,土壤中的 Cr(Ⅵ)在酸性条件下的迁移速率慢,在中性及碱性土中迁移速率快;在酸性条件下土壤中 Cr(Ⅵ)含量最高,原样土次之,碱性条件下

的土最少,表明酸性条件下土壤还原能力最强^[24]。

2.2 土壤 Eh 值

土壤 Eh 值代表土壤中的氧化还原电位,是土壤的主要理化指标之一,土壤 Eh 值变化伴随着 Cr 形态变化,通过土壤中 Cr 形态改变从而改变土壤对其吸附量,Eh 值越低,土壤对于 Cr(VI) 吸附量越高,Cr(VI) 迁移能力越低。土壤 Eh 值对 Cr 迁移能力影响较大,通过土柱试验对不同氧化还原条件下的 Cr(VI) 淋洗液进行分析,最终得到其迁移能力为氧化条件下的土迁移能力最强,原样土次之,还原条件下的土迁移能力最弱。在氧化还原条件下,由于 Fe^{3+} 存在,Cr(VI) 在竞争吸附中表现出劣势,接触吸附点位能力较弱,吸附量较低,从而表现出较强的迁移能力^[24]。

2.3 土壤中的铁锰化合物

铁锰氧化物因带有电荷,表面活性较好,能与土壤中 Cr 发生吸附和解吸作用,由于 Cr 和铁离子可生成氢氧化物的混合物或共沉淀,氢氧化铬也可被包裹在水合铁氧化物中,因此铁氧化物对于 Cr 的累积能力较强。土壤中铁锰氧化物对于重金属离子的吸附是一个复杂的过程,且在实际土壤环境中,铁锰氧化物常处于共生状态,因此应考虑铁锰复合氧化物对土壤中 Cr 的吸附及迁移影响,此外,土壤中铁锰氧化物形成同样受到土壤 pH 值、Eh 值影响^[25]。

2.4 土壤类型

土壤中 Cr 的环境行为受土壤类型影响,具体包括土壤含水率及土壤孔隙度等不同土壤类型所表现出的理化性质。土壤类型不同,对 Cr 的吸附能力也有所差异,因此 Cr 在土壤中各剖面的迁移情况也不同,且碱性土壤对 Cr(VI) 的吸附能力大于酸性土壤^[26]。朱月珍通过试验得出结论,不同土壤类型对于 Cr(VI) 的吸附情况不同,研究范围内 3 种土壤类型中吸附能力依次为红壤 > 黑土 > 馒头土^[27]。

2.5 土壤中的有机质

土壤中存在有机质,可以将 Cr(VI) 还原成为 Cr(III),有机质含量越高,对 Cr(VI) 的吸附能力也越强,其中腐殖酸是土壤有机质的重要组成部分。研究表明,腐殖酸胶体中存在着许多重要的络合官能团和螯合基团。利用腐殖酸的吸附和螯合作用,可使可溶态 Cr 比例下降的同时,有机结合态 Cr 比例提高,从而降低了水体中 Cr(VI) 的活性和毒性^[28-29]。在酸性条件下,腐殖酸可以和土壤中 Cr 络合,其络合物与沙土颗粒有较强的结合能力,增强土壤对于 Cr(VI) 的吸附能力,这种吸附属于 Cr 的专性吸附。

3 胶体与 Cr 在土壤中的迁移机制

研究表明,相比于固相介质,胶体比表面积大、自由电荷多,与土壤中重金属污染物 Cr 可以发生吸附与络合反应,从而对于 Cr 在土壤中的环境行为产生影响,胶体与 Cr 在土壤中的迁移情况见图 1。胶体物质存在也促进了土壤 Cr 修复技术发展^[30]。笔者所在课题组主要研究了土壤环境中的胶体类型、胶体与 Cr 在土壤中的环境行为以及影响因素,为 Cr 污染土壤修复技术提供相应理论基础和创新思路。

土壤胶体可分为有机胶体、无机胶体以及有机-无机复合胶体。其中有机胶体包括微生物与土壤腐殖质;无机胶体主要包含铁锰氧化物等。土壤胶体存在于土壤环境中且对土

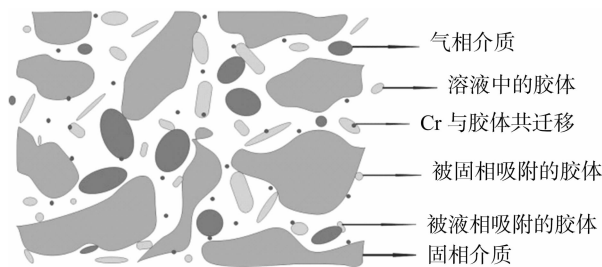


图1 胶体与 Cr 在土壤中的迁移的示意

壤理化性质产生重要影响。胶体在土壤环境中的吸附和迁移行为对重金属在土壤中迁移转化产生影响的同时也可能在一定程度上对土壤结构及性质改变。

3.1 胶体与 Cr 在土壤中的吸附机制

当 Cr 进入土壤环境之后,Cr 在土壤中会发生吸附及沉淀络合过程,土壤胶体对于重金属 Cr 的吸附分为 2 种类型,即专性吸附和非专性吸附。对于专性吸附,一般与土壤胶体和重金属之间的络合能力相关,吸附速度较慢,重金属离子与胶体结合形成络合物,或与土壤颗粒产生共沉淀;对于非专性吸附,一般与重金属通过静电作用所结合的胶体情况相关,吸附速度较快,其中胶体表面电荷数量影响所能吸附重金属离子的多少,胶体所带电荷密度影响所能吸附重金属离子的牢固程度,吸附速度较慢,重金属离子与胶体结合形成络合物,或与土壤颗粒产生共沉淀^[31-32]。

3.2 胶体与 Cr 在土壤中的迁移机制

胶体影响重金属 Cr 迁移具体包括以下 3 种机制^[33]:胶体与重金属 Cr 在专性吸附过程中达到共迁移;由于重金属溶解性因有机胶体存在而增大,在竞争吸附过程中可降低胶体与重金属 Cr 的迁移性;胶体与重金属 Cr 结合后在一定程度上可以减少土壤表面的吸附位点,提高重金属 Cr 的迁移性,有利于修复。

土壤中可移动胶体物质能与污染物结合,伴随发生迁移过程,使得胶体促进迁移机制被广泛接受。刘涛等通过模拟降雨进行土柱淋溶试验来研究降雨条件下纳米零价铁镍(nZVI/Ni)对污染土壤 Cr(VI) 迁移的影响,结果表明,纳米零价铁镍可以降低土壤中 Cr 迁移性,促进土壤中 Cr 由还原态向可氧化态转换,增加土壤中 Cr 稳定性^[34]。胶体与 Cr 在土壤环境中吸附和迁移同样受到外界环境的影响,影响因素具体包括土壤 pH 值和离子强度等理化性质、土壤存在有机质以及优先流^[35]等。

4 土壤 Cr 污染修复研究进展

目前,依据土壤 Cr 污染治理的 2 种思路,主要衍生出的修复技术包括固化/稳定化技术、化学还原技术、化学淋洗修复技术、电力修复技术、生物修复技术等,其中生物修复技术中又包括植物修复和微生物修复技术。本文通过对国内外最新研究成果的总结发现,各国学者旨在提高修复效率的同时,强调使用环境友好型修复材料,保证修复过程中的环境健康与安全。各修复技术特征及适用范围总结见表 4。

4.1 固化/稳定化修复

固化/稳定化修复技术分为固化和稳定化 2 个过程,利用固化技术向土壤中加入固化剂,将污染物封存在固化体中;利

用稳定化技术向土壤中加入还原剂以降低土壤中 Cr 的迁移性及微生物可利用性,达到联用的修复效果。常用的固化剂一般为碱性,包括水泥、石灰和黏土矿物等。

Kim 等开发了 1 种具有新型化学键的磷酸盐陶瓷材料,用于处理 Cr 等重金属,陶瓷固化剂可以使毒性浸出水平低于处理标准^[1]。He 等利用 Fe(Ⅱ)和 Al(Ⅲ)合成层状氢氧化物(Fe-Al-LDH)修复受 Cr 污染土壤,研究结果表明,Fe-Al-LDH 能够有效降低 Cr 迁移性,其修复效率与 Fe-Al-LDH 剂量成正比,与土壤中初始 Cr 浓度成反比^[36]。Zhao 等在固化中使用草酸与硫酸亚铁复合(O-PR+FeSO₄)作为固化剂,修复效率比使用草酸与零价铁高,O-PR+FeSO₄对土壤中的 Cr 的去除率可达到 94%^[37]。李喜林等进行水泥固化重金属 Cr 污染土中 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)试验研究表明,水泥是 Cr(Ⅵ)还原成 Cr(Ⅲ)污染土壤的有效固化剂,当掺量为 20% 时效果最佳^[38]。温俊国等通过研究表明,醋槽在固化/稳定化修复技术中作为还原剂处理 Cr 污染土壤的还原率可达 56.38%,作为固定剂可使总 Cr 含量增加 95.08%,有效降低了 Cr(Ⅵ)的迁移性^[39]。Ballesteros 等采用玻璃化法固定被 Cr(Ⅵ)污染的城市土壤,固定效果显著^[40]。

4.2 化学还原法修复

化学还原技术是对受污染土壤添加化学还原剂,使土壤中的 Cr(Ⅵ)还原成 Cr(Ⅲ),降低土壤中 Cr 含量,达到土壤 Cr 污染修复效果。还原剂添加方式有 2 种:(1)可以直接向土壤中加入还原剂的原位修复;(2)利用 PRB(可渗透反应墙),将还原剂作为 PRB 反应填料进行异位修复。常用还原剂包括铁类还原剂(纳米零价铁^[41]和亚铁离子^[3]等)、还原性硫化物(多硫化钙等)以及有机化合物等,此外,利用 TiO₂

新型纳米半导体材料作为催化剂,可加速受污染土壤中 Cr(Ⅵ)的转化^[42]。

近年来,应用化学还原法修复 Cr 污染土壤的研究较多,磁铁矿和聚苯胺胶体复合可对 Cr(Ⅵ)还原。Shen 等利用纳米 Fe₃O₄ 和 FeB 复合能够去除土壤中的 Cr(Ⅵ)^[43]。Kunhikrishnan 等利用含溶解有机碳的废水,对土壤中的 Cr(Ⅵ)进行还原,同时降低了 Cr 在土壤中的迁移性及生物可利用性^[11]。Wang 等利用胶体复合体(无水碳酸钠、凹凸棒石和生物炭负载草灰)修复酸性土壤,复合体中多孔纳米结构可以改善土壤 pH 值,并利用盆栽试验探究 Cr 在酸性土壤中的迁移转化规律^[44]。He 等利用高能电子束照射纳米级凹凸棒石负载 Na₂S₂O₃ 对土壤中的 Cr(Ⅵ)进行去除修复,凹凸棒石作为纳米型黏土矿物,对于去除土壤中的 Cr(Ⅵ)有明显作用^[45]。Li 等利用 Na₂S₂O₄ 对土壤中的 Cr(Ⅵ)进行还原,Na₂S₂O₄ 在还原的同时还可提高土壤渗透率^[46]。杨武等通过 FeSO₄·7H₂O、CaS_x 等(多硫化钙)、FeSO₄·7H₂O 和 CaS_x、FeSO₄·7H₂O 和水泥等还原药剂对土壤中的 Cr 进行还原效果研究,结果表明 FeSO₄·7H₂O 和 CaS_x 复配药剂对 Cr(Ⅵ)的整体还原效果最好,FeSO₄·7H₂O 和水泥复配药剂处理后,土壤 Cr 的稳定性最好^[47]。张辉等通过使用 FeSO₄、Ca(OH)₂ 混合物和 NaHSO₃ 作为还原剂对土壤 Cr 还原效果显著,最高去除率为 99%^[48]。

除此之外,利用复合双金属作为还原剂对 Cr 污染土壤的修复也是最近研究热点之一,应用纳米零价铁和铜双金属^[49]、纳米零价铁和镍双金属^[50]修复土壤 Cr 污染均具有较好的修复效果。研究表明,增加合成双金属用量、降低 pH 值以及提高反应温度等条件后均有利于去除 Cr(Ⅵ)。

表 4 不同修复技术的特征及适用方法比较

修复技术	优势	劣势	适用范围	参考文献
固化/稳定化	修复时间短、易操作	破坏土壤结构	污染严重但面积小的多重污染土壤	[1]
化学还原	简单、经济	还原效果不彻底、易造成二次污染	土壤面积大	[46]
化学淋洗	成本低、操作简便	破坏土壤结构、淋洗废液不易处理	污染严重、面积大且渗透系数大的沙土	[4]
电力修复	对土壤结构和环境扰动小	修复成本高、土壤酸化明显	适用于多相非均质且渗透性差的土壤	[2]
植物修复	安全经济、不破坏土壤结构,无二次污染	受环境因素影响大,修复周期较长	污染浓度低、面积小的土壤	[5]
微生物修复	简单经济、不破坏土壤结构,无二次污染	对污染物浓度和种类有选择性、活性易改变	污染浓度低、面积小的土壤	[6]

4.3 电动修复

电动修复技术是一种土壤原位修复技术,其作用机制是在外加电场作用下,使土壤中的污染物发生电迁移、电渗流和电泳,从而去除土壤中的 Cr^[2],在修复过程中伴随着吸附与解吸、沉淀与溶解、氧化还原以及络合反应等物理化学过程,电动修复技术可以同时除去土壤中的 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)。电动修复装置见图 2。

最新研究表明,微生物燃料电池用于修复土壤中的 Cr(Ⅵ)效果显著,Wang 等以红黏土和黄潮土为土壤样本,通过试验表明,微生物燃料电池对于不同类型土壤的修复效果不同,黄潮土适用性优于红黏土,且增强电流强度可提高 Cr(Ⅵ)去除率^[51]。以太阳能代替直流电源的电动修复技术在对 Cr 污染土壤修复中可提高修复效率,Zhou 等在交换电极的电动修复中利用太阳能,增大了电流强度,因此能够有效

提高 Cr 在土壤中的迁移效率^[52]。对于重金属复合污染场地修复,最新报道中某项目组在重金属 Cr 与有机物复合污染场地中开展了电力-渗透反应格栅技术(EK-PRB)研究发现,同时去除重金属 Cr 及土壤中有机污染物,其中对于 Cr 去除率达到 85%。对于多种重金属复合污染场地,也可采用电力-稳定化技术(EK-SS),对于不同形态 Cr 能够大幅度去除,提供技术支持。

此外,电场中各参数、土壤理化性质等因素对于修复过程也有影响,向土壤中施加络合剂、调节土壤 pH 值均可将修复效率提高^[53]。Fu 等通过研究表明,在电解液中加入柠檬酸和冬氨酸(PASP)与仅将去离子水作为电解液相比,可提高 Cr(Ⅵ)去除效率,柠檬酸去除效果更为显著^[2]。

4.4 化学淋洗法修复

化学淋洗技术是指利用水或其他淋洗剂,对受污染土壤

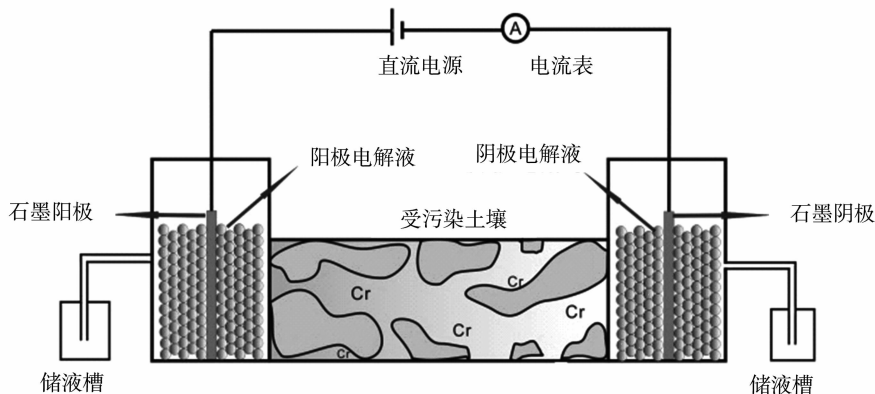


图2 电动修复装置示意

进行清洗,使游离在土壤表面的 Cr(VI) 进入到液相,从根本上修复土壤 Cr 污染^[54]。常见淋洗剂包括无机酸、有机酸、人工螯合剂、生物表面活性剂^[55]等。淋洗效果与淋洗剂种类和浓度、土壤理化性质、土壤 Cr 污染程度等因素均有重要关系。Palma 等研究表明,使用高浓度盐酸对受污染土壤的淋洗效果虽优于去离子水,但其强酸性会对土壤产生二次伤害。针对活性较高的土壤,可利用乙二胺四乙酸(EDTA)螯合剂淋洗,对 Cr 去除率较高且对土壤理化性质影响较小^[56]。

Li 等研究表明,电化学淋洗法可以提高淋洗效率,对 Cr 的去除率达到普通淋洗法的 2 倍,高温淋洗还原过程在高温淋洗阶段能够去除可溶性 Cr(VI) ,还原过程可去除难溶性 Cr(VI) ^[4,57]。此外,生物乳化剂也可作为土壤淋洗剂,同样能够促进土壤中 Cr 修复。张佳等提到,Colin 等通过研究不同生物乳化剂对土壤中 Cr(VI) 修复效果的影响,结果表明,以丙三醇和尿素为原料制备的生物乳化剂对 Cr 污染土壤修复效果最佳^[58]。

4.5 微生物修复

微生物修复是指利用土壤中土著微生物或经改造微生物菌群在土壤中的还原作用,将土壤中 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 的技术手段。已经报道的用于微生物修复的菌株包括芽孢杆菌、大肠杆菌、乳酸片球菌^[55]等。此外,链霉菌和含 Cr 土壤在培养基中进行混合培养,在一定条件下, Cr(VI) 去除率可达 100%。Qu 等通过研究发现,利用复合微生物(strains G1 *Geotrichum* sp. and B2 *Bacillus* sp.)可除去土壤中 Cr(VI) ,其中辅以弱磁场,加速 Cr(VI) 在土壤中解吸,最终去除率达到 91.67%^[6]。刘帅霞等通过研究表明,将秸秆、复合菌、污泥 3 种物质联合后,对 Cr(VI) 还原效果有明显提升,还原率超过 96%^[59]。叶斌晖等在最新研究中发现,一种草酸青霉 SL2 (*Penicillium, Oxalicum* SL2)还原性真菌,与其他还原性微生物相比,草酸青霉对 Cr 具有较高的耐受能力,同时在淋洗过程中还可以分泌草酸降低土壤 pH 值,从而有利于 Cr(VI) 还原^[60]。

4.6 植物修复

植物修复技术是指利用植物自身性质,如固定、过滤和挥发等作用,通过容纳、转移和转化污染物的方式降低土壤中重金属含量。因此对重金属具有富集作用的植物称为重金属超累积植物。张学洪等发现一种重金属超累积植物李氏禾 (*Leersia hexandra* Swartz),这种多年生禾本科植物的叶片中平均 Cr 含量可达 1 786.9 mg/kg^[61]。朱优清等研究表明,甘蔗

渣中蔗糖经水解为果糖和葡萄糖后,对 Cr 具有还原作用,当土壤中 Cr 浓度小于 1 740 mg/kg 时,在一定条件下,甘蔗渣对于 Cr 去除率接近 100%,修复效果较为显著^[62]。此外,应用植物修复过程中适当辅助使用螯合剂,调节土壤理化性质、改变 Cr 在土壤中迁移性,可提高单纯的植物修复效率。

植物-微生物联合修复方法在修复受污土壤的同时,还可以保持原有土壤环境,有利于改善生态环境^[63]。植物-微生物联合的修复效果比单-植物修复和单一-微生物修复要好,二者能够起到互相促进作用。因此,植物-微生物联合修复是极具潜力的修复技术。

4.7 生物炭修复

利用有机物料生物炭对土壤中 Cr 吸附作用以及降低其迁移性也是近年来研究热点之一,生物炭是植物秸秆、动物粪便等生物质在一定条件下热解而成的含碳量极高的固体颗粒^[64]。大量研究表明,生物炭可以作为吸附剂单独使用,也可以负载还原剂,增强修复效能,修复过程经济安全,对环境友好。

孟繁健等利用生物炭、酸洗生物炭和纳米零价铁负载生物炭探究对土壤 Cr 还原效果,试验结果表明,酸洗生物炭还原率最高^[65]。Su 等利用生物炭负载纳米零价铁 (nZVI@BC)为修复材料, Cr 去除率可达 100%^[66]。Lyu 等利用生物炭负载羧甲基纤维素和 FeS (CMC-FeS@biochar)去除土壤中 Cr(VI) ,同时增加土壤有机质含量及微生物活性^[67]。Liu 等利用生物炭负载纳米银 (Ag@biochar)来促使土壤中 Cr(VI) 还原^[68]。Zhang 等利用生物炭负载甘蔗渣增强土壤中微生物活性以降低 Cr 浓度,其中对 Cr 去除率可达 85%,且应用生物炭修复后,原土壤植物中 Cr 累积量降低了 34%,修复效果较为明显^[69]。

5 结论与展望

随着土壤 Cr 污染现状逐渐加重,现阶段许多专家学者因地制宜,有针对性地对于不同土壤类型中 Cr 环境行为及修复方法提出新的见解和思路,机制研究更为深入,研究角度也更为开阔,然而重金属 Cr 的源头治理更为重要。在大量相关研究基础上,对今后研究工作中提出几点展望。

由于大多数修复技术仍处于室内模拟试验阶段,而实际污染场地中土壤情况复杂多变,易受外界不确定性因素的影响,修复可行性值得探讨。因此今后应注重在实际污染场地的长期调研以及修复技术研究,将基于小尺度的室内模拟试

验和大尺度场地验证结合起来,通过对 Cr 在土壤中环境行为的分析,制定出切实可行的修复方案,以期更好地解决土壤 Cr 污染修复问题。

对修复技术进行筛选时,可利用数值模拟技术以及相关数学模型,构建完整的 Cr 污染迁移数值模型,对土壤环境中一系列不确定性复杂因素提前加以考虑,可以针对不同修复材料、修复条件的修复效果进行模拟,实现土壤 Cr 污染修复技术的优选。通过数值模拟技术选取相关参数、对污染物迁移转化规律进行量化描述,对各参数敏感性进行分析,以提高修复技术的效率和准确性,避免二次污染,应用数值模拟技术对于土壤 Cr 污染修复具有重要理论意义和广泛实际的应用价值。

加强胶体与重金属 Cr 污染物在土壤中共迁移的理论研究,利用胶体携带重金属污染物迁移的特征,找到土壤污染修复新思路,现有研究侧重于单一胶体对于土壤中重金属迁移的影响,由于实际场地中土壤胶体种类较多,不同类型胶体对于重金属的吸附能力不同,所形成的胶体与重金属复合体竞争吸附情况也不同,因此研究不同类型胶体共存条件下对重金属污染物环境行为的影响对于解决实际问题更有意义。

参考文献:

- [1] Kim H T, Lee T G. A simultaneous stabilization and solidification of the top five most toxic heavy metals (Hg, Pb, As, Cr, and Cd) [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 479 – 485.
- [2] Fu R B, Wen D D, Xia X Q, et al. Electrokinetic remediation of chromium (Cr) – contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 601 – 608.
- [3] Li Y J, Wang W Y, Zhou L Q, et al. Remediation of hexavalent chromium spiked soil by using synthesized Iron sulfide particles [J]. *Chemosphere*, 2016, 169: 131 – 138.
- [4] Li D, Sun D L, Hu S Y, et al. Conceptual design and experiments of electrochemistry – flushing technology for the remediation of historically Cr (VI) – contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1823 – 1830.
- [5] Cameselle C, Gouveia S. Phytoremediation of mixed contaminated soil enhanced with electric current [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 361: 95 – 102.
- [6] Qu M M, Chen J M, Huang Q Q, et al. Bioremediation of hexavalent chromium contaminated soil by a bioleaching system with weak magnetic fields [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 128: 41 – 47.
- [7] Naz A, Mishra B K, Gupta S K. Human health risk assessment of chromium in drinking water: a case study of Sukinda chromite mine, Odisha, India [J]. *Exposure and Health*, 2016, 8(2): 253 – 264.
- [8] Liu L W, Li W, Song W P, et al. Remediation techniques for heavy metal – contaminated soils: principles and applicability [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 206 – 219.
- [9] Wiseman C L S, Zereini F, Püttmann W. Metal and metalloid accumulation in cultivated urban soils: a medium – term study of trends in Toronto, Canada [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 538: 564.
- [10] Sakizadeh M, Mirzaei R, Ghorbani H. The extent and prediction of heavy metal pollution in soils of Shahrood and Damghan, Iran [J].

- Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 95 (6): 770 – 776.
- [11] Kunhikrishnan A, Choppala G, Seshadri B A, et al. Impact of wastewater derived dissolved organic carbon on reduction, mobility, and bioavailability of As(V) and Cr(VI) in contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186(2): 183 – 191.
- [12] 孟凡生. 中国铬渣污染场地土壤污染特征 [J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(6): 50 – 53.
- [13] 骆和东, 吴雨然, 姜艳芳. 我国食品中铬污染现状及健康风险 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2015, 27(6): 717 – 721.
- [14] 刘峥颀, 赵志磊, 夏立娅, 等. 市场中食品添加剂明胶及添加明胶的食品中铬含量本底调查 [J]. *食品科技*, 2010(2): 224 – 227.
- [15] 王晓波, 李建国, 刘冬英, 等. 广州市市售大米中铬污染水平及健康风险评价 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2015, 27(1): 75 – 78.
- [16] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical chemistry*, 1979, 51(7): 844 – 851.
- [17] 邓红艳, 陈刚才. 铬污染土壤的微生物修复技术研究进展 [J]. *地球与环境*, 2012, 40(3): 466 – 472.
- [18] Guemiza K, Coudert L, Metahni S, et al. Treatment technologies used for the removal of As, Cr, Cu, PCP and/or PCDD/F from contaminated soil: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 194.
- [19] Viti C, Marchi E, Decorosi F, et al. Molecular mechanisms of Cr (VI) resistance in bacteria and fungi [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2014, 38(4): 633 – 659.
- [20] 易秀, 李五福. 黄土性土壤对 Cr(VI) 的吸附还原动力学研究 [J]. *干旱区资源与环境*, 2005, 19(3): 141 – 144.
- [21] 张蕊. 六价铬在土壤中迁移转化影响因素研究及风险评价 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [22] 戴宇, 杨重法, 郑袁明. 土壤 – 植物系统中铬的环境行为及其毒性评价 [J]. *环境科学*, 2009, 30(11): 3432 – 3440.
- [23] 陈英旭, 骆永明, 朱永官, 等. 土壤中铬的化学行为研究 V. 土壤对 Cr(III) 吸附和沉淀作用的影响因素 [J]. *土壤学报*, 1994, 31(1): 77 – 85.
- [24] 王成文, 许模, 张俊杰, 等. 土壤 pH 和 Eh 对重金属铬(VI) 纵向迁移及转化的影响 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(10): 6035 – 6041.
- [25] 胡婧琳, 林雅洁, 朱钢. 地下环境中铬迁移转化机制及修复技术综述 [J]. *环境工程*, 2016, 34(增刊 1): 1053 – 1056.
- [26] 于卫花, 张焕祯, 王智丽, 等. 土壤吸附铬的特性及影响因素研究进展 [J]. *环境保护科学*, 2013, 39(2): 38 – 41, 46.
- [27] 朱月珍. 土壤中六价铬的吸附与还原 [J]. *环境化学*, 1982(5): 359 – 364.
- [28] 王亚军, 朱琨, 王进喜. 腐殖酸对 Cr 在污染土壤中吸附形态影响的研究 [J]. *腐植酸*, 2007(5): 21 – 26.
- [29] 张文静, 周晶晶, 刘丹, 等. 胶体在地下水中的环境行为特征及其研究方法探讨 [J]. *水科学进展*, 2016, 27(4): 629 – 638.
- [30] Xiong T, Yuan X Z, Wang H, et al. Implication of graphene oxide in Cd – contaminated soil: a case study of bacterial communities [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 205: 99 – 106.
- [31] McBride, Murray B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH [J]. *Soil Science*, 2002, 167(1): 62 – 67.
- [32] 周晶晶. 人工回灌条件下地下水中天然胶体与 Fe 的相互作用机制及其模拟预测 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [33] 王燕, 李贤庆, 宋志宏, 等. 土壤重金属污染及生物修复研究

- 进展[J]. 安全与环境学报,2009,9(3):60-65.
- [34] 刘涛,祝方,赵晋宇,等. 降雨条件下纳米零价铁镍对污染土壤中六价铬迁移的影响[J]. 环境化学,2017,36(4):812-820.
- [35] 杨悦锁,王园园,宋晓明,等. 土壤和地下水环境中胶体与污染物共迁移研究进展[J]. 化工学报,2017,68(1):23-36.
- [36] He X, Zhong P, Qiu X H. Remediation of hexavalent chromium in contaminated soil by Fe(II) - Al layered double hydroxide[J]. Chemosphere,2018,210:1157-1166.
- [37] Zhao L, Ding Z L, Sima J, et al. Development of phosphate rock integrated with iron amendment for simultaneous immobilization of Zn and Cr(VI) in an electroplating contaminated soil[J]. Chemosphere,2017,182:15-21.
- [38] 李喜林,张佳雯,陈冬琴,等. 水泥固化铬污染土强度及浸出试验研究[J]. 硅酸盐通报,2017,36(3):979-983,990.
- [39] 温俊国,朱宇恩,时伟宇,等. 三种修复剂对铬污染土壤的修复效果[J]. 环境工程,2017,35(9):181-185.
- [40] Ballesteros S, Rincón J M, Rincón - Mora B, et al. Vitrification of urban soil contamination by hexavalent chromium[J]. Journal of Geochemical Exploration,2017,174:132-139.
- [41] Xue W, Huang D L, Zeng G M, et al. Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: A review[J]. Chemosphere, 2018, 210: 1145-1156.
- [42] 张文通,陈勇,陈超,等. 纳米 TiO₂ 光催化材料在环境土壤修复中的应用研究进展[J]. 材料导报,2015(11):49-54.
- [43] Shen W J, Mu Y, Xiao T, et al. Magnetic Fe₃O₄ - FeS nanocomposites with promoted Cr(VI) removal performance[J]. Chemical Engineering Journal,2016,285:57-68.
- [44] Wang D, Guo W, Zhang G, et al. Remediation of Cr(VI) - contaminated acid soil using a nanocomposite[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2017,5(3):2246-2254.
- [45] He L L, Wang M, Zhang G L, et al. Remediation of Cr(VI) contaminated soil using long - duration sodium thiosulfate supported by micro - nano networks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,294:64-69.
- [46] Li Y Y, Cundy A B, Feng J X, et al. Remediation of hexavalent chromium contamination in chromite ore processing residue by sodium dithionite and sodium phosphate addition and its mechanism[J]. Journal of Environmental Management,2017,192:100-106.
- [47] 杨武,郭琳,陈明,等. 某铬盐厂 Cr(VI) 污染土壤还原稳定化效果研究[J]. 环境保护科学,2018,44(4):114-120.
- [48] 张辉,付融冰,郭小品,等. 铬污染土壤的还原稳定化修复[J]. 环境工程学报,2017,11(11):6163-6168.
- [49] Zhu F, Li L W, Ma S Y, et al. Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles[J]. Chemical Engineering Journal,2016,302:663-669.
- [50] Zhu F, Li L, Ren W, et al. Effect of pH, temperature, humic acid and coexisting anions on reduction of Cr(VI) in the soil leachate by nZVI/Ni bimetal material[J]. Environmental Pollution,2017,227:444-450.
- [51] Wang C, Deng H, Zhao F. The remediation of chromium(VI) - contaminated soils using microbial fuel cells[J]. Soil & Sediment Contamination,2016,25(1):1-12.
- [52] Zhou M, Xu J M, Zhu S F, et al. Exchange electrode - electrokinetic remediation of Cr - contaminated soil using solar energy[J]. Separation and Purification Technology,2018,190:297-306.
- [53] Wu J N, Zhang J, Xiao C Z. Focus on factors affecting pH, flow of Cr and transformation between Cr(VI) and Cr(III) in the soil with different electrolytes[J]. Electrochimica Acta,2016,211:652-662.
- [54] Hu S Y, Li D, Huang C, et al. A continuous electrocoagulation system with pH auto - adjusting by endogenous products to treat Cr(VI) - contaminated soil flushing solution[J]. Separation and Purification Technology,2017,189:213-219.
- [55] Lytras G, Lytras C, Argyropoulou D, et al. A novel two - phase bioreactor for microbial hexavalent chromium removal from wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials,2017,336:41-51.
- [56] Palma L D, Mancini D, Petrucci E. Experimental assessment of chromium mobilization from polluted soil by washing[J]. Chemical Engineering Transactions,2012,28:145-150.
- [57] Li D, Ji G, Hu J, et al. Remediation strategy and electrochemistry flushing & reduction technology for real Cr(VI) - contaminated soils[J]. Chemical Engineering Journal,2018,334:1281-1288.
- [58] 张佳,陈鸿汉,张岩坤,等. 柠檬酸淋洗去除土壤中铬的实验研究[J]. 环境科学学报,2015,35(7):2247-2253.
- [59] 刘帅霞,孙哲,曹瑞雪. 秸秆 - 复合菌 - 污泥联合修复铬污染土壤技术[J]. 环境工程学报,2017(10):5696-5702.
- [60] 叶斌晖,罗亚婷,龙碧波,等. 草酸青霉 SL2 对高浓度铬污染土壤的生物淋洗及胞内铬形态转化研究[J]. 环境科学学报, 2018,38(7):2825-2832.
- [61] 张学洪,罗亚平,黄海涛,等. 一种新发现的湿生铬超积累植物——李氏禾(*Leersia hexandra* Swartz)[J]. 生态学报,2006,26(3):950-953.
- [62] 朱优清,刘增俊,夏旭,等. 甘蔗渣修复铬污染土壤的效果[J]. 环境工程学报,2017,11(4):2568-2574.
- [63] Krishna K R, Philip L. Bioremediation of Cr(VI) in contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 121 (1/2/3): 109-117.
- [64] Herath I, Iqbal M, Al - Wabel M I, et al. Bioenergy - derived waste biochar for reducing mobility, bioavailability, and phytotoxicity of chromium in anthropized tannery soil[J]. Journal of Soils and Sediments,2017,17(3):731-740.
- [65] 孟繁健,朱宇恩,李华,等. 改性生物炭负载 nZVI 对土壤 Cr(VI) 的修复差异研究[J]. 环境科学学报,2017,37(12):4715-4723.
- [66] Su H J, Fang Z Q, Tsang P E, et al. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by biochar - supported zero - valent Iron nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 533-540.
- [67] Lyu H, Zhao H, Tang J C, et al. Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported nanoscale Iron sulfide composite[J]. Chemosphere,2018,194:360-369.
- [68] Liu W J, Ling L L, Wang Y Y, et al. One - pot high yield synthesis of Ag nanoparticle - embedded biochar hybrid materials from waste biomass for catalytic Cr(VI) reduction[J]. Environmental Science: Nano,2016,3(4):745-753.
- [69] Zhang Q R, Li Y X, Yang Q G, et al. Distinguished Cr(VI) capture with rapid and superior capability using polydopamine microsphere: behavior and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials,2018, 342:732-740.