

铅·镉·砷·汞污染的治理研究进展

谢文娟, 胡敏予* (中南大学公共卫生学院营养与食品卫生学系, 湖南长沙 410078)

摘要 重金属污染问题是工业化和城市化活动导致的最有危害性环境问题之一, 环境中重金属能通过食物链污染食品、危害人体健康。治理重金属污染已成为热点研究话题, 分别对重金属铅、镉、砷、汞污染的治理现状进行了综述。

关键词 重金属; 铅; 镉; 砷; 汞; 治理

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)33-13001-03

Research Progress in Remediation of Lead, Cadmium, Arsenic, Mercury Pollution

XIE Wen-juan et al (Department of Nutrition and Food Hygiene, School of Public Health, Central South University, Changsha, Hunan 410078)

Abstract Heavy metal pollution is one of the most hazardous environmental problems caused by industrialization and urbanization activities, environmental heavy metal contamination do harm to human health through the food chain. Remediation of heavy metal pollution in the environment has become a hot research topic, the governance status of lead, cadmium, arsenic, mercury heavy metals pollution were reviewed.

Key words Heavy metals; Lead; Cadmium; Arsenic; Mercury; Remediation

随着城市化和工业化的加速, 环境中重金属污染问题越来越严重, 关于重金属污染的治理研究, 多年来一直是国内外环境科学界的重点研究课题。目前, 环境中重金属污染的修复技术多有学者研究, 但分别对环境中铅、镉、砷、汞 4 种重金属中单一重金属污染的有效治理现状鲜有综述涉及。

重金属是指原子密度大于 5 g/cm^3 的一类金属元素, 大约有 40 种, 主要包括铅、镉、汞、铬、铜、锌、银等, 从毒性角度一般把砷也包括在内^[1-2]。人类活动将重金属带入土壤中, 造成大量重金属如铅、汞、铬等进入水、土壤、大气中, 致使重金属含量明显高于其原生态值, 并造成生态破坏和环境质量恶化。重金属污染具有难降解、不可逆性、隐蔽性、来源广、累积性强的特点, 对生物具有毒性, 被认为是环境中最主要的污染物之一。我国重金属污染的农业土地面积约 2 500 万 m^2 , 全国约有 1.3 万 hm^2 耕地受到铬的污染, 约有 3.2 万 hm^2 的耕地受到汞的污染。2002 年, 中国海洋局对渤海 54 个站点的重金属浓度的常规监测显示, 汞、铅和铬平均浓度分别为 0.07、3.29、0.47 $\mu\text{g/L}$ 。Wang 等基于监测数据对重金属污染进行风险评估的结果表明, 铅和汞是主要风险污染物, 且超过 3/4 的海域受到铅、汞重金属的污染^[3]。为此, 笔者就环境中铅、镉、砷、汞 4 种重金属污染物的治理现状进行了综述, 以为环境中重金属污染问题的治理、修复研究提供依据。

1 铅、镉、砷、汞对人类健康的危害

许多研究表明, 重金属暴露于人类的主要途径是通过摄入受重金属污染的食品^[4-6]。铅、镉、砷、汞随着人体对食品的消化、吸收存留在体内。铅对人体的许多器官系统具有毒性作用, 如红血细胞、肾脏、心血管系统、生殖器官等, 且其已经被证实与中枢神经系统的损伤有一定的关联^[7]; 严重危害

儿童的生理健康, 导致儿童智能减退、注意力时间缩短、反应迟钝, 且这些健康危害不可逆转, 无法治愈并终身伴随^[8]。长期低剂量摄入镉可以引起健康危害^[9], 如诱导肾小管损害, 其对人类健康的损害作用具有不可逆性。国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC) 已经将镉归类为人类致癌物^[10]。砷对生态系统和人类健康具有潜在的危害, 能增加膀胱癌、肺癌、皮肤癌、前列腺癌的风险^[11-12]。国际癌症研究机构(IARC) 将饮用水中的无机砷归类为最高的健康危害类别, 即一级致癌物。无机汞、有机汞及汞化合物等可以永久性地损伤大脑、肾脏及正在发育的胎儿^[13]。

2 铅、镉、砷、汞污染的治理

2.1 铅污染的治理 有研究表明, 磷酸、磷灰矿石可分别降低铅水溶解度、植物有效性、生物可利用率的 72% ~ 100%、15% ~ 86%、28% ~ 92%, 铅的固定可能与不溶性的磷酸铅矿物的形成有关^[14]。在探讨天然沸石对铅污染土壤的修复研究过程中, 发现天然沸石添加可以提高土壤 pH、阳离子交换能力、有机物含量, 促进土壤团聚体的形成, 天然沸石通过调节土壤 pH 减少土壤中铅的可利用态, 进而抑制油菜对铅的吸收; 另外, 即使在铅污染严重的土壤($\geq 1000 \text{ mg/kg}$) 中, 使用 10 g/kg 天然沸石就能够很显著地减少土壤中可溶性铅, 在铅污染相当严重的土壤($\geq 2000 \text{ mg/kg}$) 中, 使用 20 g/kg 天然沸石就可以很明显地减少油菜可食部分中铅浓度^[15]。在探讨天然沸石与腐植酸共同修复铅污染土壤作用的研究中, 从油菜不同部位的铅含量分布的角度看, 天然沸石与腐植酸组、单独采用天然沸石组这两组间的修复效果存在着明显的差异, 且共同修复组比单独采用天然沸石组能明显地减少植物中的铅浓度, 共同修复组减少了铅化合物的可利用比率, 这种方法能大规模地、有效地对铅污染土壤进行修复^[16]。在探讨复合肥和腐植酸液肥对重金属富集与转运的影响研究中, 发现施用腐植酸液肥可降低莴苣对铅的富集作用, 能有效地将部分铅阻滞于根部^[17]。椰壳纤维、绿色垃圾堆肥、树皮具有固定土壤中铅的能力, 使用 10%、20% 的

基金项目 2012 年中南大学米塔尔创新资助项目(12MX42)。

作者简介 谢文娟(1988 -), 女, 湖南邵阳人, 硕士研究生, 研究方向: 食品安全。* 通讯作者, 教授, 硕士生导师, 从事食品安全及营养与慢性病预防研究。

收稿日期 2013-10-25

浓度就能很明显地降低铅的植物有效率^[18]。另有研究表明,在铅污染的高酸黏性土壤上,绿色垃圾、城市固体垃圾派生的堆肥能将重金属与有机物结合,从而有效地减少植物对重金属铅的吸收^[19]。Chehregani 等研究植物蓄积重金属状况,结果表明 *Nitella mucronata* 是蓄积铅、镉最好的植物^[20]。

2.2 镉污染的治理 有研究表明,在掺有镉的贫瘠的农场土壤上,家禽粪便堆肥的施用可以把 47.8%~69.8% 的可溶性/可交换态镉转换成有机结合物,与对照相比,植物吸收镉的含量降低了 56.2%~62.5%^[21];也有研究表明,堆肥的应用降低了可交换态镉的 70%,对减轻镉危害植物毒性方面也很有效^[22];在重金属的水溶液中,麻纤维对铅、镉离子的吸附量均高达 78.0 mmol/kg,但当铅、镉水溶液混合时,麻纤维对铅、镉离子的吸附量分别为 74.0、35.0 mmol/kg^[23];在镉的水溶液中,贝壳粉对镉离子的最大吸附量高达 285.7 mg/g^[24];橄榄石碎屑在重金属铅、镉的水溶液中,对铅、镉离子的最大吸附量分别能高达 44.7、68.8 mmol/kg^[25];在评估三重过磷酸钙、磷酸氢二铵、磷灰矿石作为镉污染土壤的稳定剂的效能研究过程中,发现在经过 60 d 的化学稳定后,三重过磷酸钙、磷酸氢二铵、磷灰矿石修复后的土壤中镉可交换态从对照组中的 306 mg/kg 降低至 12、34、140 mg/kg,对镉的稳定效能依次为:三重过磷酸钙>磷酸氢二铵>磷灰矿石^[26];Zhang 等把种子种植在含镉土壤中进行浓度梯度试验,得出植株高大、分布广泛、生态适应性强的 *Solanum photeinocarpum* 是镉的超富集植物^[27]。

2.3 砷污染的治理 蕨类植物在砷污染的土壤上能生长良好,并能吸收土壤中的砷。3 次连续收割凤尾蕨,其叶片中砷浓度的范围分别为 6~6 151、110~3 056、162~2 139 mg/kg,减少土壤中砷含量的 6%、4%、13%;砷在土壤中主要与无定形水合氧化物(40%~59%)相结合,这些结合物(45%~72%)也是最容易被砷吸收的,通过不断收获凤尾蕨的叶子来修复砷污染土壤是可行的^[28]。在一项评估使用腐植酸以调动砷、铅重金属的可行性纵向研究过程中,腐植酸能很显著地提高矿山尾矿中砷及其他重金属的活动化及其转移,砷、铅的转移量可达到 97、838 mg/kg,且腐植酸对砷铅的转移作用与腐植酸中铁的转移呈正相关,采用腐植酸来修复砷及重金属污染的土壤可以被作为一种对环境友好、有效的补救措施以减少或避免进一步的污染^[29]。生物肥料、生物污泥能稳定土壤中重金属砷的能力,使用生物肥料、生物污泥时能明显地减少植物对砷的吸收^[30]。有研究表明,在砷污染的高酸性黏性土壤上,绿色垃圾、城市固体垃圾派生的堆肥能将重金属与有机物结合,从而有效地减少植物对重金属砷的吸收^[19]。据报道,凤尾蕨属蜈蚣草是最早被发现的砷超富集植物,至今有 12 种砷超富集植物被发掘^[31]。Zhao 等分析植物吸收砷的机制,新陈代谢及减轻砷污染策略^[32]。

2.4 汞污染的治理 有研究报道,活性碳粉末和含有巯基功能基团的沸石可以作为汞的结合剂^[33];活性碳粉末与水泥的混合使用可以稳定/固化垃圾中的汞^[34];铁木质素衍生品 FLD 和硅酸盐水泥 PC 可以被用来治理汞污染严重的净

化海水的污泥,用 7%、10% 的 FLD 处理后的污泥样本,经过毒性特性溶出程序,污泥中汞值分别从 256 μg/L 降低到 35 μg/L,从 554 μg/L 降低到 110 μg/L^[35];使用硫化物来治理汞含量高达 2 300 mg/kg 的垃圾后,将其通过毒性特性溶出程序,经处理后的样品中汞含量为 35 μg/L,对照组中汞含量为 1 900 μg/L^[36];在研究胶态硫固化汞的一个盆栽试验中,胶态硫的添加明显地降低了土壤溶液中的汞含量,其效果能达到燕麦蓄集汞的效果^[37];硫化亚铁能通过沉淀和吸附作用有效地固定溶液中汞^[38];用纳米粒子的硫化亚铁处理汞污染的土壤,当硫化亚铁与汞的分子摩尔比为 26.5 时,其能减少可溶性汞的 97%,经过毒性特性溶出程序,汞的可溶性降低了 99%^[39]。已经证明,碘化物、EDTA、硫代硫酸盐这些萃取剂能有效移除土壤汞,且有效率约达 30%^[40]。Falandysz 等探讨波兰各地 *Parasol mushroom* 中汞含量及其蓄积汞能力,证明其是汞超富集植物^[41]。

3 小结

环境中重金属污染严重,为了维持环境生态良好、保障食品安全、维护人类健康,治理环境中重金属污染问题已成为热点研究方向。在减少环境中重金属污染物含量过程中,应坚持“预防为主、源头监管、全过程控制”的原则,从根源抓起,采取全程监控,监管环环相扣地对环境中重金属污染物进行防治结合、综合治理;在治理环境中重金属污染问题的研究过程中,应坚持“绿色为主、无二次污染、可持续发展”的原则,从环境污染现状着手,以研究绿色治理方案为中心、以对人类健康的风险评估结果为准探索治理环境中重金属污染物的研究对策。综上所述,天然沸石、腐植酸、绿色堆肥等能有效地减少植物对重金属铅的吸收;家禽粪便堆肥、麻纤维、贝壳粉、三重过磷酸钙等能有效地减少植物对重金属镉的吸收;腐植酸、绿色堆肥、凤尾蕨的叶子等能有效地治理土壤中砷污染;活性碳粉末和含有巯基功能基团的沸石、硫化物等能有效地治理汞污染的土壤。

参考文献

- [1] SINGH A, PRASAD S M. Reduction of heavy metal load in food chain: technology assessment [J]. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2011, 10(3): 199-214.
- [2] JARUP L. Hazards of heavy metal contamination [J]. *British Medical Bulletin*, 2003, 68: 167-182.
- [3] WANG J, CHEN S, XIA T. Environmental risk assessment of heavy metals in the Bohai Sea, North China [J]. *Environmental Sciences*, 2010, 2: 1632-1642.
- [4] DOTY S L. Enhancing phytoremediation through the use of transgenics and endophytes [J]. *New Phytol*, 2008, 179: 318-333.
- [5] NARDI E P, EVANGELISTA F S, TORMEN L, et al. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples [J]. *Food Chemistry*, 2009, 112: 727-732.
- [6] QIU G, FENG X, LI P, et al. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56: 2465-2468.
- [7] CHAMANNEJADIAN A, MOEZZI A A, SAYYAD G, et al. Spatial distribution of lead in calcareous soils and rice seeds of Khuzestan, Iran [J]. *Malaysian Journal of Soil Science*, 2011, 15: 115-125.
- [8] NEEDLEMAN H L, SCHELL A, BELLINGER D, et al. The long-term effects of exposure to low doses of lead in childhood: An 11-year follow-up report [J]. *N Engl J Med*, 1990, 322: 83-88.
- [9] KOBAYASHI E, OKUBO Y, SUWAZONO Y, et al. Association between to-

- tal cadmium intake calculated from the cadmium concentration in household rice and mortality among inhabitants of the cadmium-polluted Jinzu River basin of Japan[J]. *Toxic Lett*,2002,129:85-91.
- [10] IARC. Cadmium and cadmium compounds [C]//Beryllium, cadmium, mercury and exposure in the glass manufacturing industry. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 58. Lyon: International Agency for Research on Cancer,1993:119-237.
- [11] NAIDU R, SMITH E, OWENS G, et al. Managing arsenic in the environment-from soil to human[M]. Melbourne, Australia: CSIRO Publishing, 2006.
- [12] ISome drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic [C]//IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, France: ARC (International Agency for Research on Cancer),2004:84.
- [13] Agency for Toxic Substance and Disease Registry(ATSDR). Toxicological profile for mercury[R]. US Department of Health and Humans Services, Public Health Human Services, Centers for Diseases Control, Atlanta, 2003.
- [14] CAO X D, WAHBI A, MA L, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,164:555-564.
- [15] LI H, SHI W Y, SHAO H B, et al. The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009, 169:1106-1111.
- [16] SHI W Y, SHAO H B, LI H, et al. Co-remediation of the lead-polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,167:136-140.
- [17] 李奔,谢文娟,胡敏予. 施用复合肥料和腐植酸液肥对苋菜重金属富集与转运的影响[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2013,41(9):105-111.
- [18] NWACHUKWU O I, PULFORD I D. Soil metal immobilization and ryegrass uptake of lead, copper and zinc as affected by application of organic materials as soil amendments in a short-term greenhouse trial[J]. *Soil Use Manage*,2009,25:159-167.
- [19] FARRELL M, PERKINS W T, HOBBS P J, et al. Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments[J]. *Environ Pollut*, 2010,158:55-64.
- [20] CHEHREGANI A, NOORI M, YAZDI H L. Phytoremediation of heavy-metal-polluted soils; Screening for new accumulator plants in Angouran mine(Iran) and evaluation of removal ability [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*,2009,72:1349-1353.
- [21] CHEN H S, HUANG Q Y, LIU L N, et al. Poultry manure compost alleviates the phytotoxicity of soil cadmium; Influence on growth of pakchoi (*Brassica chinensis* L.) [J]. *Pedosphere*,2010,20:63-70.
- [22] LIU L, CHEN H, CAI P, et al. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. *J Hazard Mater*,2009,163:563-567.
- [23] PEJIC B, VUKCEVIC M, KOSTIC M, et al. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers; Effect of chemical composition[J]. *J Hazard Mater*,2009,164:146-153.
- [24] PINO G H, DE MESQUITA S, MARIA L, et al. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder[J]. *Minerals Eng*,2006,19:380-387.
- [25] FIOLE N, VILLAESCUSA I, MARTINEZ M, et al. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste[J]. *Sep Purif Technol*,2006,50:132-140.
- [26] THAWORNCHASIT U, POLPRASERT C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,165:1109-1113.
- [27] ZHANG X F, XIA H P, LI Z A, et al. Identification of a new potential Cd-hyperaccumulator *Solanum photeinocarpum* by soil seed bank-metal concentration gradient method [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2011, 189:414-419.
- [28] GONZAGA M I S, SANTOS J A G, MA L O. Phytoextraction by arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. from six arsenic-contaminated soils: Repeated harvests and arsenic redistribution [J]. *Environmental Pollution*,2008,154:212-218.
- [29] WANG S L, MULLIGAN C N. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid[J]. *Chemosphere*,2009,74:274-279.
- [30] JUWARKAR A A, YADAV S K, KUMAR P, et al. Effect of biosludge and biofertilizer amendment on growth of *Jatropha curcas* in heavy metal contaminated soils[J]. *Environ Monit Assess*,2008,145:7-15.
- [31] ZHAO F J, MA J F, MEHARG A A, et al. Arsenic uptake and metabolism in plants[J]. *New Phytol*,2009,181:777-794.
- [32] ZHAO F J, MCGRATH S P, MEHARG A A. Arsenic as a food chain contaminant; Mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies[J]. *Annu Rev Plant Biol*,2010,61:535-559.
- [33] ZHANG X Y, WANG Q C, ZHANG S Q, et al. Stabilization/solidification (S/S) of mercury-contaminated hazardous wastes using thiol-functionalized zeolite and Portland cement[J]. *J Hazard Mater*,2009,168:1575-1580.
- [34] ZHANG J, BISHOP P L. Stabilization/solidification (S/S) of mercury-containing wastes using reactivated carbon and Portland cement[J]. *J Hazard Mater*,2002,92:199-212.
- [35] ZHUANG J M, LO T, WALSH T, et al. Stabilization of high mercury contaminated brine purification sludge[J]. *J Hazard Mater*,2004,113:157-164.
- [36] PIAO H, BISHOP P L. Stabilization of mercury-containing wastes using sulfide[J]. *Environ Pollut*,2006,139:498-506.
- [37] KOT F S, RAPOPORT V L, KHARITONOVA G V. Immobilization of soil mercury by colloidal sulphur in the laboratory experiment[J]. *Cent Eur J Chem*,2007,5:846-857.
- [38] LIU J, VALSARAJ K T, DEVAI I, et al. Immobilization of aqueous Hg(II) by mackinawite (FeS) [J]. *J Hazard Mater*,2008,157:432-440.
- [39] XIONG Z, HE F, ZHAO D, et al. Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles[J]. *Water Res*,2009,43:5171-5179.
- [40] SUBIRES-MUNOZ J, GARCIA-RUBIO A, VEREDA-ALONSO C, et al. Feasibility study of the use of different extractant agents in the remediation of a mercury contaminated soil from Almaden[J]. *Sep Sci Technol*, 2011,79:151-156.
- [41] FALANDYSZ J, GUCIA M, MAZUR A. Content and bioconcentration factors of mercury by Parasol mushroom *Macrolepiota procera* [J]. *Journal of Environmental Science and Health*,2007,42(6):735-740.

(上接第 13000 页)

(2) pH 对氧化锰/凹土复合材料去除硝基苯的效果有很大影响,在 pH 为 9.87 时,处理效果最理想。

参考文献

- [1] 王红艳,赵宜江,张莉莉,等. 改性凹凸棒石粘土吸附工艺的研究[J]. *电镀与环保*,2005,25(4):373-376.
- [2] 陈天虎,张国生,范文元. 凹凸棒石粘土处理印染废水的研究[J]. *环境污染与防治*,1995,17(1):24-26.
- [3] 汪开明,周华为,黄永平,等. 凹凸棒石催化氧化剂处理染料中间体废水的研究[J]. *安徽化工*,2004(4):37-40.
- [4] 尹琳,陆现彩,艾飞. Ti-凹凸棒石催化剂对染料废水的臭氧氧化降解的影响[J]. *硅酸盐学报*,2003,31(1):66-69.
- [5] 张国生,陈天虎,范文元. 凹凸棒石复合分子筛净化气体的研究[J]. *环境工程*,1994,12(4):24-28.
- [6] 杨威. 复合还原剂制备的胶态水合二氧化锰的混凝除污机制[J]. *中国给水排水*,2008,24(7):45-48.
- [7] 詹树林,林俊雄,方明晖,等. 氧化锰改性硅藻土吸附剂的制备及其染料吸附性能[J]. *稀有金属材料与工程*,2010,29(2):397-400.