



我国工业污染场地土壤与 地下水重金属修复技术综述*

文 / 陈梦舫
中国科学院南京土壤研究所 南京 210008

【摘要】 当前,工业场地土壤和地下水重金属污染日趋严重,对食品安全、饮用水安全、区域生态环境、人居环境健康、经济社会可持续发展甚至社会稳定构成严重威胁与挑战,亟需引起高度关注和重视。文章结合环境修复产业发展现状和国内外文献综述,以重金属地球化学行为特征为背景,深入阐述重金属污染土壤与地下水风险评估技术,并对相关修复技术原理、研究进展以及优缺点进行系统的梳理,以期为我国重金属污染场地修复技术产业的健康发展提供借鉴。

【关键词】 重金属,自然衰减,风险评估,原位修复,可持续发展

DOI 10.3969/j.issn.1000-3045.2014.03.010

随着城市化进程加快和产业结构调整政策的实施,我国由工业企业搬迁而废弃遗留下来的“棕地”超过50多万块,成为许多大中城市土地资源安全再利用的限制因素。由于长期以来粗放的环境安全管理模式、无序的工业废水排放或泄漏及金属渣的堆放导致了大量的重金属污染场地,场区内及周边土壤与地下水污染严重,已对食品安全、饮用水安全、区域生态环境、人居环境健康、经济社会可持续发展甚至社会稳定构成了严重威胁与挑战,场地汞、铬、镉、铅和砷等重金属污染情况日益严重。环保部《2012年环境统计年报》表明,该5类重金属在工业废水中的排放量位于前4位的行业依次

为金属制品业、有色金属冶炼和加工业、皮革及其制品业、化学原料和化学制品制造业,主要分布在十多个省份的重金属污染引发的一系列的环境污染事件使污染场地问题越来越受到公众和社会的关注,污染场地调查、风险评估与场地土壤与地下水修复工作已迫在眉睫。

相较于欧美40多年的发展,我国工业污染场地修复产业仍属新兴行业,尚未有很好的基础积累和技术储备,更缺乏有效的法律法规及环境管理框架体系,形成修复产业还需较长时间的培育。2004年,原国家环保总局发布了《关于切实做好企业搬迁过程中环境污染防治工作的通知(环办[2004]47号)》,第一次明确要求搬迁遗留的污染场地

* 修改稿收到日期:2014年5月4日



中国科学院

必须进行监测和修复后方可再使用。2011年,国务院发布的《国家环境保护“十二五”规划》和《国务院关于加强环境保护重点工作的意见》中,将地下水 and 土壤污染修复列入“十二五”期间需要切实解决的突出环境问题和重点实施的环境保护重点工程之一;2012年,国家环保部联合四部委发布了《关于保障工业企业场地再开发利用环境安全的通知(环发[2012]140号)》,要求对全国的污染场地进行排查并控制污染场地的流转;2013年国务院又发布了《近期土壤环境保护和综合利用工作安排(国办发[2013]7号)》,要求提升土壤环境监管能力并开展土壤污染治理与修复试点示范。2014年“两会”前夕,环保部发布了《污染场地土壤修复技术导则》、《场地环境调查技术导则》、《场地环境监测技术导则》、《污染场地风险评估技术导则》、《污染场地术语》5项污染场地系列标准,并将于2014年7月1日正式实施,这将促进污染场地修复产业的快速发展。

本文主要针对我国土壤重金属(铅(Pb)、铬(Cr)、砷(As)和汞(Hg)等)污染的突出问题,介绍其地球化学行为背景,突出修复工程前期调查、监测与风险评估的重要性;重点综述重金属污染场地风险评估及其相关的修复技术,以期为我国重金属污染场地修复技术产业的发展及政府决策提供借鉴。

1 重金属地球化学行为特征及自然衰减机制

重金属的地球化学行为取决于其在土壤及地下水中的存在方式。由于土壤及地下水酸碱度、氧化还原电位和矿物质溶解沉淀的不同,重金属元素可表现出完全不同的地球化学行为。因此,有必要对铅、铬、砷和汞等重金属的地球化学行为进行系统了解。

1.1 重金属的形态与毒性

形态多变性是重金属的主要特点之一,它直接影响重金属在环境中的迁移转化及毒性。土壤

中的铅主要以PbS存在,也有少部分以PbCO₃、PbSO₄和PbCrO₄等无机化合物存在或与有机螯合,土壤中这些形态的铅毒性都较小。然而,当在土壤pH降低时,它们往往以交换态的形式在土壤环境中存在,其活性和毒性都显著增强。铅在土壤中这种变化代表了大部分重金属在土壤中的形态变化及毒性规律。

砷和汞是两种特殊的重金属,砷是典型的类金属元素,而汞是重金属中唯一能以零价形式存在于大气、土壤和天然水体中的元素。砷从价态上可分为单质砷、三价砷和五价砷,在土壤和地下水中主要以三价砷和五价砷两种价态存在。通常无机砷化合物比有机砷化合物的毒性大,其中砷化氢的毒性最大。汞相对于砷的毒性刚好相反,有机汞的毒性远远高于无机汞毒性,其中以甲基汞的毒性最强。这主要是因为有机汞具有很强的脂溶性,可被生物吸收、积累而转入食物链。土壤中的无机汞如HgSO₄、Hg(OH)₂、HgCl₂和HgO,它们溶解度相对较低,在土壤中的迁移性和毒性都很弱。

1.2 pH和E_h对重金属地球化学行为的影响

土壤的酸碱性(pH)和氧化还原电位(E_h)影响重金属的形态、毒害程度及迁移转化过程,同时与特定的重金属元素和土壤环境中相关离子强度密切相关。对于重金属如铬和铅来说,在酸性pH条件下主要以交换态存在,其毒性和迁移能力都较强。因此,提高土壤pH,降低重金属的溶解度,促使重金属形成沉淀,可以减少其生态毒性。与铬和铅相同,汞在低pH也是以Hg²⁺存在,虽然在酸性条件下土壤对Hg²⁺吸附量较大,但Hg²⁺大量存在容易导致汞的甲基化,从而使汞的毒性增强。砷对pH的响应与以上的重金属不同,pH值升高时,土壤对砷吸附量反而减少,从而导致含砷阴离子向溶液中解吸,水溶性砷增加。三价态砷和五价态砷的溶解度均随pH值的增加而增加,当土壤由酸性变为中性乃至碱性时,三价砷的迁移能力变得更强。

土壤氧化还原状态同样可以影响重金属的地球化学过程。在氧化状态下,三价铬被氧化成为六价,迁移性和生物有效性提高。与铬相反,砷在氧化条件下,毒性和迁移性降低。这主要是因为砷在氧化条件下大部分以砷酸存在,易被土壤交替吸附。而在还原条件下,砷和汞的毒性均增强,砷酸转化为亚砷酸盐,可促进砷的可溶性,因为亚砷酸盐比砷酸盐毒性大,增加了砷污染的危害。甲基化/去甲基化过程是控制汞生物地球化学循环及其生物有效性的关键步骤。由于厌氧微生物比好氧和兼性微生物具有更快的甲基化率,因此,在厌氧环境下汞的甲基化要强于好氧环境。

1.3 重金属地球化学过程中矿物质的溶解与吸附

矿物质是土壤与含水层的重要组成部分,矿物质的溶解和吸附影响着重金属的迁移和固定。有些重金属如砷分布在许多矿物和地质岩石(砷黄铁矿(FeAsS)、雄黄矿(As_4S_4)、雌黄矿(As_2S_3)、毒砂(FeAsS)等)中,这些矿物的风化、侵蚀容易导致砷的溶出和转化。另一方面,其他矿物质的普遍存

在可以对重金属产生吸附作用,这为重金属在土壤与地下水中的去除提供新的途径。天然锰、铝氧化物及氢氧化物的表面都具有较强的吸附特性和孔道特征,且具有一定的氧化还原作用。砷大部分会与土壤中铁、铝、钙离子相结合和沉淀,形成难溶化合物,其中铁、铝氢氧化物对砷的吸附固定有突出作用。而磷灰石表面大量的 $\text{P}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可对重金属铬、铅、汞等产生配合作用。

1.4 重金属在地下水中的自然衰减过程

自然衰减作用包括对流、弥散、稀释、吸附、沉淀、挥发、化学反应和生物降解作用,其中稀释、吸附等作用仅可改变污染物在地下水中的浓度,对环境中污染物的总量和危害没有影响,属于非破坏性作用。破坏性过程主要指化学降解和生物降解。这些作用不但可降低污染物浓度,而且还可破坏其结构。纯化学转化一般很少见,过程也很缓慢,更常见的是有微生物参与的生物降解作用。对于地下水中重金属污染物的自然衰减,其中最重要的是吸附、氧化还原及生物降解作用。表1中列出几种污染地下水中

表1 不同重金属的自然衰减机制

污染物	自然衰减机制
镉	(pH>8时)通过形成难溶性碳酸盐、硫化物以及水和氧化物沉淀等去除 (pH>6—8时)经铁氧化物、碳酸盐、有机质以及硫化物吸附去除 (pH>6—8时)通过替矿物中Zn去除
铬	通过形成难溶性铬酸盐、Cr(III)硫化物以及水和氧化物沉淀等去除 经铁锰氧化物或硫化物共沉淀去除 经铁氧化物、碳酸盐、有机质以及硫化物吸附去除
铅	通过形成难溶性碳酸盐、硫化物、硫酸盐以及磷酸盐沉淀等去除 (pH>5时)经铁氧化物、碳酸盐、有机质以及硫化物吸附去除
砷	通过形成难溶性砷酸盐、亚砷酸盐以及硫化物沉淀等去除 经铁锰氧化物或硫化物共沉淀去除 经铁氧化物、碳酸盐、有机质以及硫化物吸附去除



中国科学院

常见且危害作用较大的镉、铬、铅以及砷的自然衰减机制^[1]。

2 污染场地风险评估研究进展

污染场地风险评估是场地环境管理框架体系的重要组成部分,一方面用于指导污染场地重金属的环境调查与监测,获取土壤与地下水关键参数,另外风险评估可以确定风险是否值得关注、计算特定场地修复目标与污染范围。欧美国家污染场地修复产业发展了将近40年,其场地环境管理框架也发生了阶段性的演变。20世纪80年代的场地修复需使污染物完全清除;90年代以保护健康和环境为目标,发展基于风险的污染场地管理框架;2005年则开始推行可持续性修复框架,即以基于风险的污染场地管理框架为核心,并更加关注修复过程中环境、社会及经济效益的平衡。

在污染场地环境管理中引入人体健康和环境风险评估主要始于美国、英国等发达国家。美国环保署自1986年起颁布了一系列的指导性文件,如《致癌风险评估指南》、《超级基金场地风险评估导则》、《土壤筛选值:技术背景文件》等,美国测试与材料协会于1995年起相继制定了系列《基于风险的矫正行动标准指南》^[2]。英国环境署和环境、食品与农村事务部于2002年发布了《污染土地暴露评估模型:技术基础和算法》,2009年颁布了《土壤污染物的人体健康毒性评估导则》和《CLEA模型技术背景更新文件》。

近年来,我国在污染场地风险评估研究方面发展迅速,环保部自2006年开始编制《污染场地风险评估技术导则》,2014年正式颁布实施,该导则充分借鉴了欧美发达国家开展场地健康风险评估的程序和方法,通过危害识别、暴露评估、毒性评估和风险表征4步法进行风险评估^[3]。此外,中科院南京土壤所污染场地修复中心于2012年8月研发了与我国导则相配套的污染场地健康与环境风险评估软件(详细介绍请见本期344页,相关图片请见封三),该软件可推导土壤及地下水中污染

物的筛选值/修复目标、风险值/危害商等^[4],将为我国污染场地风险评估提供有效工具,并对我国可持续性修复框架的构建发挥积极推动作用。

风险评估工作得到的修复目标值指导着修复技术的选择与设施。随着评估层次的深入,评估的复杂程度上升,需要调查的场地特征参数也有所增加,评估成本相应增大,但不确定性下降,关注的暴露途径减少,修复费用一般将会降低。

3 工业场地重金属污染原位修复技术回顾

3.1 重金属污染土壤原位修复技术

目前,修复土壤重金属污染主要有两个途径。一是改变重金属在土壤中的存在状态,降低其在环境中的迁移性和生物可利用性,主要修复技术有固定化/稳定化技术和玻璃化技术;二是利用生物或工程技术方法从土壤中去掉重金属,主要修复技术有土壤淋洗/萃取技术、电动修复技术以及热解吸技术等。

3.1.1 土壤固化/稳定化技术

土壤固化/稳定化技术是指运用物理或化学的方法将土壤污染物固定或转化成化学性质不活泼的形态,阻止其在环境中迁移扩散,从而降低其毒害程度的修复技术。重金属固化/稳定化的关键是选择合适的固化/稳定化材料,常用的固定化材料有:无机粘结物质(如水泥、石灰等)、有机粘结剂(如沥青等热塑性材料)、热硬化有机聚合物(如尿素、酚醛塑料和环氧化物等)等,其中无机粘结物质水泥和石灰的应用最广泛。水泥固化重金属的水化过程,可以对重金属产生吸附、钝化和离子交换等作用,从而使其以氢氧化物沉淀或络合物的形式停留在水泥的水化硅酸盐胶体表面^[5];而石灰对土壤重金属的固定主要是提高土壤pH,使重金属产生沉淀。

除了采用特定的固定材料进行污染物固化之外,玻璃化技术也是一种特殊的固定化技术。玻璃化技术是将重金属污染土壤置于高温高压的环境下把固态污染物熔化为玻璃状或玻璃-陶瓷状

物质,借助玻璃体的致密结晶结构,使固化体永久稳定。

固化技术虽能使重金属脱离食物链,但固化的重金属仍有再次活化的风险。因此,使重金属脱离土壤的技术显得更为重要。

3.1.2 土壤淋洗/萃取技术

土壤淋洗是通过淋洗剂淋洗污染土壤,将土壤固相上的重金属转移到土壤液相的过程。土壤淋洗技术的关键是淋洗剂的选择,理想的淋洗剂既能提取各种形态的重金属,又不破坏土壤结构。污染土壤的淋洗剂很多,主要分为以下几种:酸(柠檬酸、硫酸、盐酸、硝酸、磷酸或碳酸)、碱(如NaOH)、盐(如磷酸二氢钾)、螯合剂(如EDTA)或络合剂、还原剂以及表面活性剂等。不同重金属污染土壤所适用的淋洗剂有很大的差异性,对于一般的重金属铅和铬而言,目前研究较多的淋洗剂主要有清水、柠檬酸、酒石酸、EDTA、EDDS、NTA、SDS等。有研究表明,对污染土壤中铬和铅的淋洗去除能力,EDTA > NTA > SDS > HCl^[6]。EDTA能在很宽的pH范围内与大部分金属形成稳定的复合物,但对于砷和汞来说,EDTA并不是最优的选择,这主要由它们自身的性质决定的。砷在土壤中主要以含氧官能团形式存在,因此,采用柠檬酸和含PO₄³⁻的化合物通过酸解和离子交换对砷的淋洗作用较好^[7]。

土壤淋洗技术一般适用于轻质土壤,对粘粒较重的土壤修复效果较差。同时,用于土壤淋洗的淋洗剂往往价格昂贵,且容易产生二次污染^[8]。因此,廉价环境友好型淋洗剂如天然有机酸和表面活性剂是未来淋洗剂发展的方向。

3.1.3 电动修复技术

电动修复是指在污染土壤中插入电极对,通过施加直流电使污染物在电场作用下进行电迁移、电渗流、电泳等过程,使其在电

极附近富集后进行集中处理,实现污染土壤清洁的技术。铅污染土壤现场修复研究表明,经过约一个半月的修复之后,铅的去除率可达70%^[9]。对于铬、砷和汞来说,电动过程除了表现出重金属的行为以外,还会伴随氧化还原过程^[10]。电动修复砷的机理是电动处理过程中电解产生的亚铁离子经氧化后可产生水合铁氧化物,砷能和水合铁氧化物共沉淀以去除砷污染物。汞在土壤中主要以HgS、Hg(I)和Hg₂Cl₂等形式存在,移动性较差。因此,需要额外加入辅助试剂I₂/I⁻溶液使汞氧化后与I⁻反应生成HgI₂²⁻,然后通过电迁移和电渗流而去除^[11]。同样,添加络合剂如EDTA和柠檬酸等可以提高电动修复对铬和铅的修复效果。

目前,电动修复技术还主要停留在实验室研究阶段,在污染场地的应用案例较少,降低成本及加强电动修复技术应用研究将是未来主要研究工作。

3.1.4 热解吸技术

热解吸技术采用直接或间接的方式对重金属污染土壤进行加热,将挥发性重金属如汞和砷等从土壤中解吸出来,收集该挥发产物进行集中处理,从而达到清除土壤重金属的目的。热解吸技术应用最多的是汞污染土壤的修复,这主要是基于汞的易挥发特性。研究表明,汞污染土壤的适宜热脱附温度为300℃—700℃,采用热脱附技术,汞的去除率可达到96%以上^[12]。为了降低热解吸技术在加热土壤过程中能量的消耗,可采用天然太阳能来热解吸污染土壤中的汞和砷,使热解能源消耗问题得到了解决^[13]。然而,要将热解吸技术进一步推广,热解吸过程的能耗以及挥发污染物的收集和处置问题还需要进行大量的研究。

3.1.5 生物固定化技术

生物固定化技术是指将酶、微生物细



中国科学院

胞、动植物细胞、细胞器等生物催化剂用物理或化学方法限制或定位在某一特定空间,保留其催化活性,能被重复和连续使用的技术手段。生物固定化技术具有小型高效、稳定性好、反应操作简便等优点。生物固定化载体(如甲壳素、多孔陶瓷、活性炭、海藻酸盐等)本身具备一定的吸附能力,可将重金属离子吸附在表面;扩散传质作用使得重金属离子浓度从载体外部到内部由高到低,形成浓度梯度,减轻了有毒物质对其内微生物的毒性,有利于微生物对有毒物的降解。有研究采用包埋法固定曲霉菌体制成生物吸附剂,采用5%聚乙烯醇+1%海藻酸钠为固定载体,土壤中 Cr^{6+} 的去除率可达85%^[14];用海藻酸钙包埋大肠杆菌分别吸附 Hg^{2+} 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$,去除率均在90%以上,且解吸重复利用3次后吸附效率没有明显减弱^[15]。

3.2 重金属污染地下水原位修复技术

3.2.1 原位化学还原技术

原位化学还原技术(In Situ Chemical Reduction, ISCR),是利用一些化学修复药剂的强还原性,通过还原、吸附、沉淀或隔离等作用,将地下水中重金属类物质还原为低价的稳态或单质形式,以达到降低其毒性和稳定活性的目的。采用化学还原技术修复地下水环境中的铬(VI)、砷(V)等已经有了广泛的实际工程应用^[16-19]。原位化学还原技术具有去除重金属效率高,投入成本相对较低,对含水层扰动较小等优势。该技术重点强调场地水文地质条件的调查、污染源的追踪和还原药剂的选择。

单质金属 Fe^0 、 Zn^0 和其他还原剂,如连二亚硫酸盐等是目前较为常见的还原剂^[20]。 Fe^0 是一种经典的还原剂,作为电子供体,其标准氧化还原电位(Eh)为-0.44 V,可还原多种重金属(例如铅、镉、镍和铬)。微米和纳米级的 Fe^0 不仅具有强还原性、选择性、导电性、光催化性和磁性,而且细小的粒径使其活性强,比表面大,具有一定的孔隙,非常有利于吸附还原高浓度、毒性强的重金属类污染物^[21]。在某铬渣场地的地下水加入0.24 g 纳米

Fe^0 ,反应10d后, Cr^{6+} 的浓度从50 mg/L降低为10 $\mu\text{g/L}$ 左右^[22]。为了克服 Fe^0 在地下水传输中的“堵塞”问题,其粒径一般在100—150nm为佳。

随着材料化学的快速发展,铁渣、铁粉、纳米零价铁的商业化批量生产逐渐得以实现,应用纳米零价铁去除下水中重金属应用前景越来越广阔。

3.2.2 原位化学氧化技术

原位化学氧化技术(In Situ Chemical Oxidation, ISCO)是指在地下水中注入化学氧化剂,使之与重金属发生氧化反应,将其转化为低毒、低移动性产物的修复技术。如在修复 As^{3+} 污染地下水时,加入氧化剂 H_2O_2 或高锰酸钾可使 As^{3+} 转化成毒性较低的 As^{5+} 。另外,因为 As^{3+} 的溶解度大于 As^{5+} ,采用化学氧化技术使 As^{3+} 转化为 As^{5+} 可显著降低As在地下水中的迁移性^[23]。

原位化学氧化法的修复周期较短,成本也较低,既可单独使用,也可与其他修复技术联用。目前常用的4种氧化剂是高锰酸盐、过氧化氢、过硫酸盐和臭氧。然而,ISCO的应用也存在着诸多局限:如果地下水中 As^{3+} 污染同时伴有 Cr^{3+} 污染,采用ISCO会生成毒性更强的 Cr^{6+} 。另外,地下水环境中氧化剂的有效作用时间较短、氧化剂本身的健康与安全问题和氧化剂可能引起重金属迁移等问题也限制了ISCO的应用。因此,该技术的工程应用实例报道较少。

3.2.3 原位生物修复技术

生物修复地下水中重金属污染,通常是指利用野生或人工培养的具有特定功能微生物群,在适宜环境条件下,通过微生物的代谢活动,降低地下水中重金属元素的迁移能力或改变其形态,从而降低地下水中重金属元素浓度或减少其毒性的修复技术,其在国外已有一些实际工程案例。

污染场地土壤和地下水中往往分布着多种可以使铬酸盐和重铬酸盐还原的微生物,如产碱菌属(*Alcaligenes*),芽孢杆菌属、棒杆菌属(*Corynebacterium*)、肠杆菌属、假单胞菌属和微球菌属(*Mi-*

crococtus)等,这些菌可将高毒性的 Cr^{6+} 还原为低毒性的 Cr^{3+} [24]。因此,只要在土壤和地下水中创造适合微生物生长的条件,则可以利用这些土著微生物的活性,修复地下水中重金属污染。一般可以在受重金属污染地下水中投加碳源,如注射糖浆、醋酸盐、乳酸等,可显著增强场地微生物的活性,从而改变地下水的氧化还原条件,使重金属元素得以固定。美国EPA发布过利用硫酸盐还原菌修复受铬、镉、砷、锌等重金属污染的场地地下水,其原理是利用硫酸盐还原菌的代谢过程中产生的 HS^- ,与重金属元素反应形成难溶金属硫化物,降低其地下水中重金属的移动性和有效性[25]。

4 结语

城市污染场地(棕地)再开发是我国经济发展过程中面临的重大环境挑战之一,构建科学有效的生态文明制度体系,完善污染场地环境管理框架体系尤其是基于风险的可持续性修复框架体系,不仅为解决包括重金属污染在内的重大资源环境问题奠定良好的制度基础,而且也会促进环境修复产业的健康发展[26]。

尽管污染场地重金属土壤与地下水修复工作已引起社会各界的关注,重金属污染修复技术机理的研究琳琅满目,然而实际工程案例却屈指可数。不可否认,固化、稳定化土壤修复技术已日趋成熟,但重金属原位化学还原、生物及联合修复等技术的研发还有待加强。

治理始于制度,污染止于行动。对已发生重金属污染的工业场地,需要对重金属地球化学行为背景进行深入研究,加强修复工程前期调查、监测与风险评估工作,制定基于风险的修复方案,开发绿色可持续性的修复技术与设备的研发,同时适当引进国外即

成熟又经济可行的原位修复技术,快速引导我国环境修复产业的健康发展,弥补透支环境红利造成的损失,实现发展与环境关系的再平衡。

参考文献

- USEPA. Monitored natural attenuation of inorganic contaminants in groundwater Volume 2: assessment for non-radionuclides including arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, nickel, nitrate, perchlorate and selenium, EPA/600/R-07/140, 2007.
- ASTM. Standard Guide for Risk Based Corrective Action. Report E2081. West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 2000.
- 环境保护部. 污染场地风险评估技术导则. 北京, 2014.
- 陈梦航, 罗飞, 韩璐等. 污染场地健康与环境风险评估软件(著作权登记号:2012SR118710). 中国科学院南京土壤研究所污染场地修复中心, 南京, 2012.
- Chen Q Y, Tyrer M and Hills C D et al. Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: a review. *Waste Management*, 2009, 29: 390-403.
- Pichtel J and Pichtel T M. Comparison of solvents for ex-situ removal of chromium and lead from contaminated soil. *Environment Engineering and Science*, 1997, 14(2): 97-104.
- Zeng M, Liao B H and Lei M et al. Arsenic removal from contaminated soil using phosphoric acid and phosphate. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(1): 75-79.
- 陈宗英, 张焕祯. 汞污染土壤的萃取修复技术研究. *地学前缘*, 2012, 19(6): 230-235.
- Lageman R. Electroreclamation application in the Netherlands. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(13): 2648-2650.
- Reddy K R and Chinthamreddy S. Electrokinetic remediation of heavy metals from soils under reducing environments. *Waste Management*, 1999, 19: 269-282.
- Cox C D. Electrokinetic remediation of mercury-contaminated soils using iodine/iodide lixiviant. *Environmental*



中国科学院

- Science & Technology, 1996, 30: 1933-1938.
- 12 Chang T and Yen J. On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(2-3): 208-217.
- 13 Navarro A, Canadas I and Martinez D et al. Application of solar thermal desorption to remediation of mercury-contaminated soils. *Soil Energy*, 2009, 83(8): 1405-1414.
- 14 张慧, 李宁, 戴友芝等. 固定化 *Aspergillus sp.* 吸附 Cr(VI) 的实验研究. *化工进展*, 2005, 24(3): 322-325.
- 15 Kiyono M, Omura H and Omura T et al. Removal of inorganic and organic mercurials by immobilized bacteria having mer-ppk fusion plasmids. *Applied Microbiology Biotechnology*, 2003, 62(2-3): 274-278.
- 16 Dries J, Bastiaens L and Springael D et al. Combined removal of chlorinated ethenes and metals by zerovalent iron in batch and continuous flow column systems. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 8460-8465.
- 17 Kanel S, Greneche J and Choi H. Arsenic(V) removal from groundwater using nanoscale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 2045-2050.
- 18 Geng B, Jin Z and Li T et al. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe(0) nanoparticles. *Chemosphere*, 2009, 75: 825-830.
- 19 Ponder S M, Darab J G and Bucher J et al. Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. *Chemical Material*, 2001, 13,(2): 479-486.
- 20 Zhang W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5: 323-332.
- 21 Hoch L B, Macej K and Hydutsky B W et al. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zerovalent iron particles for the remediation of hexavalent chromium. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 2600-2605.
- 22 Yang J E, Kim J S and Ok Y S et al. Mechanistic evidence and efficiency of the Cr(VI) reduction in water by different sources of zero-valent Irons. *Water Science and Technology*, 2007, 55(1-2): 197-202.
- 23 Huling S G and Pivetz B E. In-situ chemical oxidation. *Engineering Issue*. United States Environmental Protection Agency, 2009.
- 24 Charm I S and Kim B H. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating waste water under sulfate-rich condition. *Chemosphere*, 2007, 68(2): 218-226.
- 25 USEPA. Technology performance review: selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation, EPA/600/R-09/148, 2009.
- 26 中国科学院可持续发展战略研究组. 中国可持续发展战略: 创建生态文明的制度体系, 2014.

Review on Heavy Metal Remediation Technology of Soil and Groundwater at Industrially Contaminated Site in China

Chen Mengfang

(Center for Site Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract Based on the current status of the environmental remediation sector and literature review, this paper provides an overview of background geochemistry of metals and describes soil and groundwater risk assessment procedures that are paramount for successful remediation. The cons and pros of heavy metal remediation technologies will be reviewed in order to provide general guidance on healthy development of remediation industries for heavy metal contaminated sites.

Keywords heavy metals, natural attenuation, risk assessment, in-situ remediation, sustainable development

陈梦舫 中科院南京土壤所污染场地修复中心主任,研究员,博士。1964年出生。中科院“百人计划”入选者,科技部“863”资源与环境领域总体专家组成员,欧盟第7框架计划 NANOREM 纳米铁修复技术应用项目国际顾问,英国 CIWEM 污染场地网络顾问理事,伦敦地质协会资深地质专家。曾任英国伦敦2012奥运会环境项目顾问,荷兰皇家哈斯康宁、英国 CAPITA 与美国 JACOBS 集团技术总监。主要从事工业污染场地原位土壤与地下水重金属污染修复技术研究,矿山 AMD 重金属污染形成机理、地球化学演变规律及防控技术研究。E-mail:mfchen@issas.ac.cn

(接 344 页)

与空气吸入3种暴露方式;基于保护水环境的暴露途径主要考虑土壤淋滤及地下水迁移离场等暴露方式。

(3) 污染物的筛选值/修复目标、风险值/危害商等计算。HERA 软件可计算单一暴露途径的土壤与地下水中污染物的筛选值/修复目标、风险值/危害商,还可分别计算基于保护人体健康和水环境的筛选值/修复目标、基于保护人体健康的风险值/危害商。可分别计算正向和反向模式下单一暴露途径的贡献率。在正向计算模式下可预测污染物在农作物、室内外空气、地下水、土壤颗粒物、土壤气体、土壤溶液等环境介质中的浓度。

(4) 多层次数据库管理系统。HERA 软件包含3个层次的数据库:第一层为默认数据库,包括污染物基本理化性质、毒理信息等污染物特征参数,以及受体暴露、空气特征、土壤与地下水特征、建筑物特征、作物吸收和离场迁移等模型暴露参数,参数值已预置于软件内部,用户无法修改;第二层为基础数据库,内含污染物的理化与毒性参数,

位于用户界面的参数管理部分,用户可自行调整参数值,增减污染物信息;第三层为共享数据库,包括污染物特征参数和模型暴露参数,分别来源于基础数据库和默认数据库,用户可自行调整参数值。软件计算时将调用共享数据库中的数值。

(5) 污染物数据的统计分析。HERA 软件可根据英国 CL: AIRE&CIEH 统计导则对污染物数据进行统计分析,其功能包括剔除异常值,计算样本平均值、标准差、污染物平均值的置信下限、污染物平均值的置信上限等。

3 市场应用情况

HERA 软件自发布以来备受业界关注,目前已在国内 24 个省市的近百家高等院校、科研院所、环保企业等单位得到推广,并且已在南京、常州、苏州、无锡、上海、杭州、温州、宁波、武汉、郑州等城市的 30 余个污染场地调查与风险评估项目中得到广泛应用。关于 HERA 软件的更多详情请登录网址:<http://www.hera-solution.com/>。

(相关图片请见封三)



中国科学院