工程科学学报，第39卷，第1期:1**-**12，2017 年1月

Chinese Journal of Engineering ，Vol． 39 ，No． 1 : 1 **-**12 ，January 2017

DOI: 10． 13374 / j． issn2095 **-**9389． 2017． 01． 001; http: / / journals． ustb． edu． cn

汞污染土壤修复技术的研究进展

卢光华1) ，岳昌盛2) ，彭 犇2)，邱桂博2)，郭 敏1)，张 梅1)!

1) 北京科技大学冶金生态与工程学院，北京 100083 2) 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 在造成土壤污染的重金属中，汞以其来源多、传播广、毒性大等特点，已经引起世界各国环境工作者的高度重视． 随 着近代工业的发展，土壤系统中汞的排放量增长显著，对土壤环境安全造成较大的威胁，也对土壤修复工作提出迫切的要求． 结合土壤修复技术研究现状，本文分别对汞的来源、土壤中汞的主要赋存状态及修复方法进行综述，重点介绍不同汞污染土 壤的修复方法，如淋洗法、稳定化/固化法、热处理法、电动修复法、纳米技术法、生物修复法等国内外最新研究进展，并对今后 汞污染土壤的修复技术提出展望，为从事土壤修复、环境保护与治理的科研工作者提供有效参考．

关键词 汞; 土壤污染; 赋存形态; 修复技术

分类号 X **-**1; X53

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

LU Guang-hua1) ，YUE Chang-sheng2) ，PENG Ben2) ，QIU Gui-bo2) ，GUO Min1) ，ZHANG Mei1) !

1. ) School of Metallurgical and Ecological Engineering，University of Science and Technology Beijing，Beijing 100083 ，China
2. ) Central Research Institute of Building and Construction Co． ，Ltd，MCC Group，Beijing 100088 ，China

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

**ABSTRACT** Among heavy metals which contaminate soil, mercury has caused the attention of environmentalists because of its prop­erties of wide spreading and high toxicity． Moreover， along with the development of modern industry， a great amount of mercury has been discharged into soil． This not only poses great threat on environmental security， but also puts forward urgent requirements for soil remediation． In combination with the research status of soil remediation， the origin and main species of mercury in contaminated soil are introduced． Remediation methods such as soil washing， soil stabilization / solidification， heat treatment， electrokinetic remediation， nanotechnology and biological techniques are systematically reviewed． The development prospect is put forward as a result， providing effective reference for environmentalists．

**KEY WORDS** mercury; soil contamination; occurrence; remediation

收稿日期: 2016 **-**07 **-**05

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目( 2013BAC14B07) ; 国家高技术研究发展计划资助项目( 2013AA032003 ) ; 国家自然科学基金资助项目 ( 51372019 ,51572020 )

汞是毒性最大的重金属元素之一**，**具有很强的神 经毒性和致畸性**，**并且其积累效应和遗传毒性显著**，**已 被美国环保署列为优先控制污染物之一． 在汞污染 中**，**土壤污染问题凸显**，**且日益严重． 近年相关调查显 示**，**每年全球向环境排放汞的总量中**，**自然排放约 1800 - 5800 t**,**人为排放约2200 t1 .据2014年我国土 壤污染状况调查公报报道**，**全国土壤污染点位超标率

高达16.1%**,**重金属污染较严重**,**主要以镉、汞、砷、铅 等重金属为主.

汞污染产生的严重危害已经引起世界各国的共同 重视**,**并且关注程度日益上升**,**目前由130 多个国家组 成联合国“水俣病”委员会来专门规范汞的排放和使 用． 美国环境保护署制定了向大气、水和废弃物中排 放标准和工业生产中排放的相关标准**(** 如大气保护议 案、水净化议案、资源保护和循环议案**)** ． 对此中国环 境发展国际合作理事会研究并制定了专门的政策来规 范汞的排放和使用**［**2**］**．

针对我国土壤污染持续加重的情况**，**国务院于 2016 年5 月28 日印发《土壤污染防治行动计划》**，**文 中指出“计划到2020 年**，**全国土壤污染加重趋势得到 初步遏制**，**土壤环境质量总体保持稳定**，**农用地和建设 用地土壤环境安全得到基本保障**，**土壤环境风险得到 基本管控”． 可以说汞污染土壤的修复工作迫在眉睫．

汞的毒性取决于其化学形式**，**各种化学形式中**，**以 烷基汞的毒性最强**，**特别是汞的有机化合物甲基汞 **(** CH**3**Hg + **) ，**其毒性至少要比无机汞高一个数量级． 甲 基汞是一类神经毒素**，**能破坏人和动物的神经中枢系 统**，**并易于在动物体内积累**［**3**］**． Cheng 等**［**4**］**对贵州万山 汞矿区种植的水稻饲养小白鼠**，**实验表明小白鼠食用 含高浓度甲基汞的大米后**，**中枢神经系统受到了破坏． 20世纪50 年代日本的“水俣病”事件造成数以百计的 人中毒致死**，**成千上万人受到了不同程度的危害**，**震惊 世界**，**其原因是当地排放的工业废水中汞盐被水生生 物在体内转化为剧毒的甲基汞**，**当地居民则食用了含 甲基汞的鱼类．

世界上汞的来源极其广泛**，**自然排放的汞污染源 主要是自然风化 **(** 汞矿石和岩石的风化作用**)** 和地壳 活动**(** 火山爆发等**) ;** 人为排放的汞污染源中以化石燃 料燃烧、氯碱工业、采金和水泥生产等行业的排放为 主**;** 还有挥发到大气中单质汞的再排放**［**5**-**6**］**． 不同的汞 来源对土壤中汞的形式有显著的影响．

目前常用的土壤修复方法有土壤淋洗、土壤稳定 化/固化、热处理、电动修复、纳米技术及生物修复等方 法． 这些修复方法按其修复机理的不同大体可分为两 种**:** 一是将土壤中汞污染物从土壤中分离或去除**，**例如 土壤淋洗法、热处理修复法、电动修复法、纳米修复法 和部分生物修复法**(** 如植物萃取法、植物挥发法、根系 过滤修复法、微生物降解或转化法**) ;** 二是将土壤中的 污染物固定吸附**，**再将其转化为毒性低或无毒的稳定 物质使土壤环境得到修复**，**例如稳定化/固化法和部分 生物修复法**(** 如植物固定法**) ［**7**］**．

汞及其化合物毒性强**，**进入土壤的汞势必会对人 类健康和环境安全造成重大危害． 基于此**，**本文重点 对汞的各类修复方法进行详细介绍、对比与评价**，**从而 对今后汞污染土壤修复技术的发展方向提出展望． 1 土壤中汞的来源

自工业革命以来**，**随着人类工业生产中各个行 业的不断增加和规模的日益扩大**，**工业废物的排放 以及化石燃料燃烧使大气中汞含量已经增加了至少 3 倍**，**仅人为活动 每年向 大气中 排放汞 的总量 就近 2000t**［**6**］**． 汞的来源大体上主要有三个途径**: (** 1**)** 汞的 自然排放**，**主要是指通过自然力的作用将汞释放到土 壤中的过程**，**这里的自然力作用主要是自然风化 **(** 汞 矿石和岩石的风化作用**)** 和地壳活动 **(** 火山爆发等**)** 等**［**6**］;(**2**)** 汞的人为活动排放**，**近代工业以后氯碱工 业、小型和大型采金业、煤燃烧、汞冶金和有色**(** Zn / Pb**)** 冶金、建筑**(** 水泥**)** 等行业的大力发展**，**都会向环境 中排放大量汞**［**8**］;(**3**)** 汞的再排放和再活化**，**汞的再排 放主要是以前沉降在土壤中、水表面以及植被中的汞 又被排放到大气中**，**而再活化过程是指沉降在土壤或 淤泥中的汞通过降雨或洪水等作用重新进入水系统被 活化的过程 ． 据联合国环境规划署 **(** United Nations En­vironment Programme**，**UNEP**)** 在 2010 年调查报告统计**，** 每年全球的汞排放中自然排放占10%**，**人为排放占 30%**，**再排放和再活化占 60%**，**全球汞排放循环示意 图如图 1 所示．

2 土壤中汞赋存形式及提取方法

2. 1 土壤中汞赋存形式分类

2. 1. 1 按汞的化学形式分类**［**9**］** 土壤中汞按其化学形式可分为单质汞、无机汞和 有机汞．

单质汞**:** 土壤中常常存在单质汞**，**一部分是由汞的 化合态经氧化还原反应转化而来的**，**一部分是直接来 自于金属汞的挥发**，**土壤总汞中单质汞的质量分数不 到 1% **，**但其生物活性较强．

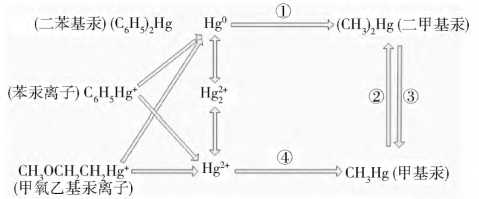
无机汞**:** 土壤中无机汞主要有 HgS、HgO、HgCl24－ 、 HgCl**2**、HgCO**3**、HgHCO**3**、Hg**(** NO**3) 2**、HgNO**3**+、HgSO**4**、 HgHPO。等形式，因土壤类型不同，其存在形式有所 差异．

有机汞**:** 包括 CH**3**HgNH**3**+、CH**3** HgCN、CH**3** HgS－、 C^HgSO**s**以及腐殖质结合汞，其中腐殖质结合汞是最 主要的**，** 一般来说**，** 土壤中有机质结合态的汞通常约占 总汞的2%． 在有机汞中**，**甲基汞等有机汞毒性强**，**并 且易于沿生物链积累和放大**;** 而腐殖质结合汞的生物 有效性较低**，**不容易被作物吸收**，**毒性也较低．

汞污染物进入土壤中之后**，**受土壤环境影响**，**其形 式也会相互转化**(** 如图2所示**)** ．

2.1.2 按土壤中汞活性分类

一般来说土壤中甲基汞约占总汞的1% ~3%，其 余的汞主要以Hg2+的络合物存在.按不同汞形态的 特性可把土壤中的汞分为以下几类.(1**)**易挥发：Hg0 和**(** CH**3) 2** Hg**; (** 2**)** 易 溶**:** HgCl**2**、Hg**(** OH**)** Cl 和 Hg (OH**) 2** ；(3**)**低迁移率：CH**s**Hg+ 和 C^HgS**-***；(* 4**)**稳定 态:HgS、Hg(CN**) 2**和与有机质形成的Hg2+络合物11 .



①酶的转化*（*厌氧）；②酸性环境;③碱性环境;④化学转化儒氧）

图**2** 汞在土壤中的转化模式[10]

**Fig．2** Transformation of mercury species in soil[10]

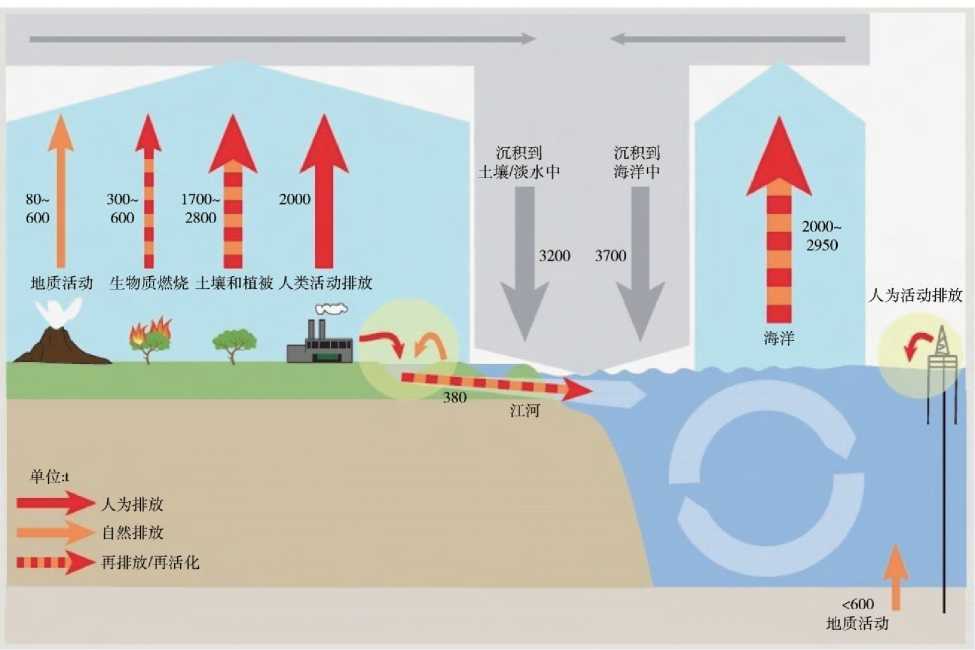
2. 2 土壤中汞的提取法 土壤中汞主要是通过植物吸收**,**再通过生物链的 放大和积累作用富集到人和动物体内**,**所以汞的赋存 状态按其生物活性分类才具有实际意义. 目前采用化 学连续提取法对土壤中汞进行分类**,**应用最为广泛的 是化学连续提取法. 其中经典的 Tessier 五步连续提取 法是 Tesseir 在 1979 年提出的**,**它将重金属元素的赋 存形态按其生物有效性分为可交换态、碳酸盐结合态、 铁 **-**锰氧化物结合态、有机质结合态以及残渣态. 后来 Ure 等在 1993 年提出 Ure 流程**,**后经 Quevauviller 等于 1997—1998 年的修改**,**成为欧洲 共 同体标准物 质局 **（** European Community Bureau of Reference**,**BCR**）** 标 准 流程，发展为BCR连续提取法，BCR法把重金属赋存 形态分成弱酸可提取态、可还原态、可氧化态及残渣 态. 随土壤类型、成分及各地区土壤环境的不同**，** 研究 者们为了满足实际研究工作需要使分类更符合现实土 壤中真实汞的赋存形态**，** 相继产生一系列汞的连续提 取方法**，**如表1 所示.

图 **1** 全球排放循环示意图[6] **Fig． 1** Cycle graph of global mercury emission[6]

3 土壤的修复方法

目前常用的土壤修复方法为淋洗法、稳定化/固化 法、热处理修复法、电动修复法、纳米修复法、生物修复 法等. 其中土壤淋洗法、热处理修复法、电动修复法、 纳米修复法和部分生物修复法是将土壤中汞污染物从 土壤中分离或去除**;** 而土壤稳定化/固法化、部分生物 修复法等技术则是将土壤中污染物固定吸附**，**将其转 化为毒性低或无毒的稳定物质使土壤环境得到修 复**[**7**]**. 下面分别对汞污染土壤修复方法进行说明. 3. 1 淋洗法

土壤淋洗是一种通过物理分离、化学淋洗或两种 方法联用将污染物从土壤中分离的过程. 对于重金属 污染土壤的修复方式**，** 主要取决于重金属在土壤中的 存在形式. 其中物理分离方法主要适用于污染物的粒 度、密度、磁性等特性与土壤母质有较大差别或污染物 吸附在有特性的土壤颗粒上的情况**;** 而化学萃取过程 则主要适用于土壤中重金属以离子形式存在的情况.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 表 **1** 化学连续提取法检测土壤和淤泥中汞赋存形态的相关研究[12]  **Table 1** Studies on mercury species in soil determined via chemical sequential extraction 12 | | | |
| 学者 | 提取试剂 | 赋存形态 | 占总汞的质量分数 /% |
|  | 去离子水 | 水溶态 | 0.4-1.3 |
|  | HCl/CH3COOH | 胃酸溶态 | 0.8-1.2 |
| Bloom 等 | KOH | 有机及其他络合物结合态 | 0.5**〜**1.0 |
|  | HNO3 | 强络合态 | 3.4-12.3 |
|  | 王水 | 硫化物结合态 | 85.9 -93. 1 |
|  | 去离子水 | 水溶态 | <1. 1 |
| Neculita 等 | 0.5mol-L-1 NH4Ac—EDTA+ CaCl2 | 可交换态 | 2. 1 - 39. 6 |
| 0.2mobL-1 NaOH+ CH3COOH （体积分数为 4% ） | 有机态 | 0. 1 - 2 |
|  | HNO3 + H2 SO4 + HClO4 | 残渣态 | 65 - 116 |
|  | 0. 1 mol-L-1 CaCl2 （pH 7） | 可溶态和可交换态 | 0.10-0.12 |
|  | lmol・L= HCl + 1% CuSO4 | 盐酸溶态 | 14.56-18.75 |
| Wang 等 | 1% KOH | 有机态 | 0.86-5.84 |
|  | 2mol・L-1 HNO3 | Hg0 形式 | 24. 58 - 26. 86 |
|  | 王水 | 残渣态 | 52. 64 - 55. 29 |
|  | NH4OAc | 可溶和可交换态 | 0 - 20 |
|  | 0. 1 mo-L-1 NHqOJPHCI | 易氧化还原态 | 20 - 35 |
|  | 0.01 mol-L"1 HNO3/H2O2 （体积分数 30% ） | 有机态 | 10 -25 |
| Han 等 | 0.2mol・L-1 （NH4） 2C2O4 /0.2mol<L-1 H2C2O4 | 无定型铁氧化物态 | <2 |
|  | 0. 04 mo-L"1 NH2OH・HC1 in 25% HNO3 | 结晶的铁氧化物态 | 20 - 40 |
|  | 4mol・L-1 HNO3 | 不含 HgS 残渣态 | 5 - 10 |
|  | Na2S （饱和） | HgS | 0 - 98 |
|  | 4mol・L-1 HNO3 | 活性态 | — |
| 美国环保局（ US EPA） | HNO3 +H2O,体积比 1：3 | 半活性态 | — |
|  | HCl +HNO3+H2O,体积比 1：6：7 | 稳定态 | — |

值得注意的是**，**在物理分离的过程中**，**颗粒状的金属可 3.1.1 土壤淋洗物理分离研究 能从颗粒状的污染物中分解出来**，**因此物理分离方法 物理分离主要是基于采矿技术发展而来的**，**如粒

有时需要与淋洗方法联合使用**[**13**-**14**]**. 度分离、重选、浮选、水力旋流和磁选**，**如表2 所示.

表 **2** 对物理分离的总结

**Table 2** Summaries of physical separation methods

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法 | 分离依据 | 分离原理及目标 | 应用范围 | 典型技术设备 |
| 机械筛分 | 基于土壤粒径大小 | 利用物理屏障得到某种尺寸以下的粒  径. | 广泛应用，但细筛容易破损 | 振动筛、矿石筛、振动或回转  式平筛 |
| 水力分级 | 基于土壤颗粒沉降  的速度 | 不同的颗粒有不同的沉降速度/水流 产生不同的离心力，这些方法都可以 用于粒度分离 | 广泛应用，土壤为黏土或腐殖质  土壤时不适用 | 水力旋流器、洗涤器和机械  分离器（ 螺旋分级器） |
| 重选 | 基于粒子的密度 | 在土壤和水的混合液中将高密度矿物 | 广泛应用，土壤为黏土或腐殖质 | 螺旋选矿机、摇动台、夹具和 |
| 或土壤颗粒与低密度的颗粒分离 | 土壤时不适用 | 重介质分选设备 |
| 浮选 | 基于颗粒表面的疏  水特性 | 利用颗粒表面不同的疏水性，从土壤 中分离某种矿物，此方法是通过污染 物吸附在气泡表面来实现的 | 广泛应用，需要化学助剂 | 在球形或柱状器具中浮选  （ 搅动或静置系统） |
| 磁性分离 | 基于粒子的磁特性 | 根据不同磁性极化率分离矿物粒子 | 应用范围中等，费用高 | 高亮度或低亮度干湿分离器 |
| 摩擦洗涤 | 机械颗粒对颗粒摩  擦 | 对泥浆进行高速搅拌以去除颗粒表层  包覆，从而分散土壤粒子 | 广泛应用，为提高分离效果需进  行预处理 | 多种形式洗涤器 |

Sierra等**［**15**］**研究用淋洗工艺的物理分离方法去除 西班牙采矿和冶金废物污染土壤中汞**，**结果证明粒度 小于125 »m的土壤颗粒可以有效地通过水力旋流技 术进行分离,对于粒度大于125 »m的污染物需要先将 其磨到125 “m以下再对其进行处理.对于物理分离 方法的实际应用中**，**为达到最有效的分离**，**常采用多种 物理方法联用，对此Dermont等**［**16**］**对相关的物理分离 方法及应用作了总结**，**如表3 所示.

表 **3** 物理分离的相关应用[16]

**Table 3** Applications of physical separation methods[16]

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 修复前汞含量/ 修复后汞含量/ 文献中汞 | | | | | |
| 规模和地点 | 处理技术 | （“g・g-1） | （“g.g-1） | 的处理量 | 处理土壤和淋洗过程 |
| 美国纽约/新泽西州，大规模应 用 ( 90% 的 淤 泥 和 黏 土 )  (1999—2001) | 高压水、表面活性剂和螯合 剂(金属分离) 、旋流分离和 湿筛分 | 3. 9 | 0. 3 | 200000  m3 ・a-1 | 治理后的淤泥可以使用，  淋洗剂沉淀后也可使用 |
| 意大利威尼斯，咸水湖土壤淤  泥(2005) | 高压水、表面活性剂和螯合 剂(金属分离) 、旋流分离和 湿筛分 | 3 -10 | 0. 5 - 2 | 330 m3 | 淋洗液中的金属沉淀，高 金属含量的污泥进行填 埋. |
| 加拿大魁北克省博阿努瓦，小  规模修复(1992) | 筛选、重选、旋流分离和浮选 | 大于1000 | 624 | 5000 m3 | 回收1. 3 t汞 |
| 德国马克特雷德维茨，物理分  离、热解(1996) | 粉碎、筛分、摩擦洗涤和浮选 | 780 -1080 | 17 | 63 t | 热解吸和真空蒸馏 |
| 捷克，小型试验(2000) | 旋流分离和湿式重选 | 100 -10000 | <10 | 2t | 汞回收 |
| 能源环境研究中心，田间示范  (1994) | 振动筛选和重选结合酸性萃  取 | 15370 （沙）  920 （ 黏土） | 10 （沙）  33 （ 黏土） | — | 600g 单质汞被回收 |

物理分离的优点是能有效地减少异位修复土壤的 体积**，**提高修复效率**，**并且这些技术在采矿业中应用已 十分成熟**，**效率高**，**成本低**，**另外该技术容易模块化**，**易 于在实地修复中应用**［**16**-**17**］;**但其也存在缺点**，**如较难 应用于黏土含量高、腐殖质含量高和黏度大的有机质 土壤的修复中**，**并且要对其处理过程中产生的的废水 和废渣进行处理**［**16**-**17**］**.

3. 1.2 土壤淋洗化学萃取研究

汞在不同的土壤类型中的赋存状态和结合形式大 不相同**，**一般来说在酸性土壤中**，**主要是有机质与汞结 合**;**在碱性和石灰质土壤中**，**黏土矿物和铁氧化物成为 汞的主要结合对象**［**18**］**. 这与皮尔森的软硬酸碱原则 一致**，**一般情况下硬酸和硬碱优先结合**，**软酸与软碱优 先结合. 根据此原则**，** 汞最容易与含硫有机和无机官 能团、卤化物、氰化物等反应**，**其次再与其他物质发生反 应**［**5**］**. 从汞化合物的溶度积常数**(**如表4**)**可以看出**:**多数 汞化合物的稳定常数极大**，**所以在进行化学萃取时一般 要选用与汞络合能力非常强的萃取剂才会有效果.

表**4**部分汞化合物溶度积常数（25 T）

**Table 4** Solubility product constants of some mercury compounds （25 **壬**）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | Hg（ OH） 2 | HgS（ 红） | HgS（ 黑） | Hg2Cl2 | Hg2I2 | Hg2 Br2 | Hg2SO4 | Hg2 CO3 |
| 溶度积*，p* | 3.0X10"26 | 4.0X10"53 | 1.6X10"52 | 1.43X10"18 | 5.2X10"29 | 6.4X10"23 | 6.5 X10"7 | 3.6X10"17 |

目前**，** 学者把汞污染土壤淋洗剂主要分为酸性萃 取剂、卤化物萃取剂、硫代硫酸盐萃取剂、螯合剂等**，**这 些淋洗剂都具有与汞的配位稳定常数共极大的特点.

**(**1**)** 有关酸性萃取剂的研究进展. Fernkndez- Martinez和Rucandio 19研究用HC1和HNO3溶液萃取 含辰砂矿的土壤，发现单独使用HC1的萃取效果较好**，** 体积分数为50%的HC1可去除50%的汞，在盐酸中添 加适量的KI、CuSO4、MnO2和NaNO3都能显著增强HC1 萃取土壤的效果.Smolinska和Krol 20用柠檬酸淋洗 波兰罗兹市城镇某处掺杂HgSO**4**土壤，汞的萃取率为 47. 1% .

**(** 2**)** 有关卤化物的研究. 对于强酸性淋洗剂的研 究**，**淋洗液中含汞**，**处理困难**，**有学者应用了卤化物对 土壤中汞进行淋洗得到了较好的效果**，**并且成功地回 收了淋洗液.Wasay等**［**21**］**对日本东京某化学厂附近土 壤进行KI萃取研究，发现100 mmol\*L-1 KI与50 mmol • L**"**1 HCl (pH 1. 5**)**混合液通过土柱淋洗的方法可以将 9. 8 kg 土壤中汞的质量从113. 5 mg・kg-1下降至2. 62 mg・kg-1 .研究证明KI只有在酸性条件下才能有显著 的萃取效果，主要是由于土壤中的汞在pH值＜2时**,** 汞才以Hg2+形式存在，这样才能与KI生成可溶性的 络合物Hgl**；"**，其络合反应如下式：

soil- Hg(OH)』2**-**x +41**-**-###^Hgl**4(aq**)+

xOH － + soil. **(** 1 **)**

Wasay 等**［**21**］** 又对使用过的淋洗液进行活性炭吸 附处理**，**发现活性炭对污水中对汞的吸附率可高达 99%**，**为淋洗液的后续处理提出有效可行的方案**，**碳吸 附的主要反应如式(2**)**-式(5**)**所示.

Cx O +H2O ——CX+ +2OH-. (2**)**

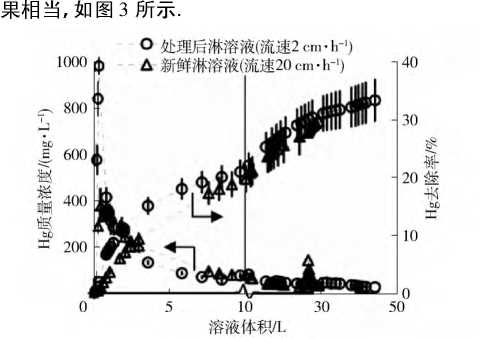
CxO2 +H2O — CxO2+ +2 OH-. **(3)**

在酸性至中性 pH 范围内能发生式**(** 4**)** 和式**(** 5**)** 的 反应.

C**2**+ +Hgl**4**- **― C**x +Hgl**4**. (4**)**

Cx O2+ +Hgl**2**- -C” O+Hgl**4**. **(5)**

Subires-MuPoz 等 22 用 0. 1 mol・L-1 KI 对 Almaden 矿区的汞污染土壤进行土柱淋洗实验**，**结果显示汞的 萃取率可达到35%左右. 加入铁粉对 KI 淋洗液进行 处理得到回收的淋洗液**，**再分别将新鲜的淋洗液和经 过铁粉处理的回收淋洗液对土壤进行淋洗**，**其淋洗效



图**3** 0. 1mol-L-1 KI淋洗液和铁粉处理回收的淋洗液的淋洗实 验结果[22]

**Fig．3** Extraction effects of 0. 1 mol • L -1 KI fresh solution and the solution recycled by iron powder 22

Klasson 等 23 用 0. 4 mol • L -1 KI 和 0. 2 mol • L -1 I2 作为淋洗剂处理来自橡树岭**(** 美国路易斯安娜州**)** 的 Y-12号场地及其水道的淤泥(汞含量为35000 mg- kg-1**),**处理时间为2 h**,**汞的去除率为98% **,**并且用铁 屑对汞萃取液进行处理**，**有较好效果.

**(** 3**)** 有关硫代硫酸盐和有关螯合剂的研究. 相对 于强酸性淋洗剂来说，硫代硫酸盐pH值一般为6.5 - 8. 0,对土壤破坏相对较小.Subires-MuPoz等22用0. 1 mol• L-1 Na2S2O3对Almaden矿区的汞污染土壤进行土 柱淋洗实验,发现淋洗液在适当的流速下，当Na**2**S**2**O**3** 浓度为1 mol-L-1时，土壤中汞的去除率为41%左右. 陈宗英和张焕祯24用0. 1 mol・L-1 Na**z**S**z**O**s**处理掺杂 HgC】**2**的土壤，土液比(1：6**)**g.mL-1,25 °C，振荡 12 h**,**汞 的萃取率约为65.32%. Ray和Selvakumar 25做过H2O2、 Na**2**S**2**O**s**、Na**2**S等淋洗剂联合使用淋洗的实验，首先比。**：** 将污染物中的汞转化为汞盐和氧化汞，再用Na**2**S**2**O**s**与汞 的氧化物和汞盐形成可溶性汞的络合物，最后添加Na**2**S 将汞的络合溶液进行沉淀和回收**，**在该研究中污染物中 的汞含量从2100 mg・kg -1降低到270 mg・kg-1.

乙二胺四乙酸**(** EDTA**)** 是使用淋洗法修复重金属 污染土壤效果较好、 较温和的一种化学试剂**［**26**］**. Smolinska和Krol 20用乙二胺四乙酸对波兰罗兹市城 镇某处掺杂HgSO。土壤进行修复淋洗，去除效率比不 添加乙二胺四乙酸的土壤的萃取率增加25%以上.

化学林洗法优点是处理周期短、效率高及应用较 为简单**，**可对淋洗液中的的金属进行回收**，**另外对矿物 吸附的金属和某些金属络合物都有较好的修复效 果**［**17**］;** 但它的缺点是对黏土含量高和腐殖质含量高的 土壤处理困难**，**萃取液会对土壤环境造成污染**，**使处理 成本增加**，**并且淋洗剂会残留在土壤中造成遗留的环 境问题［**16-17**］.

3. 2 稳定化 /固化法

土壤稳定化是用化学方法将有毒的物质转化为低 溶解性、低活性和低毒性的形式**，**土壤固化是将污染物 通过物理的方法与基体结合或封装到基体中**，**这两种 方法可单独使用也可混合联用. 目前常用的稳定化/ 固化法主要分为水泥基固化、化学键合磷酸盐陶瓷技 术、硫聚物的稳定/固化等.

**(**1**)** 水泥基固化/稳定化技术. 水泥基固化/稳定 化技术是将一种有毒害的废弃物转化成一种稳定的不 可溶的形式**，**或者将废弃物封装在一个固体的水泥基 体中. 在发达国家应用广泛**，**卓有成效**，**仅在美国**，**此 修复方法的修复量就占重污染场地实地修复总量的 24%**［**27**］，**水泥固化法是至今处理汞渣废弃物最有效的 技术.

晁波阳**［**28**］**对甘肃原盐锅峡化工厂厂区及周边汞 污染土壤做了稳定化/固化处理，以Na**：**S为稳定剂，当 水泥/土壤质量比为4,Na**2**S/总汞摩尔比为6,pH值为 8时固化后水泥浸出液质量浓度小于0. 001 mg・L-1. Zhang等29报道了 Mcwhinney等的研究，在波兰特水 泥中掺杂质量分数10%的Hg (NO**3) 2,**通过X射线光 电子能谱分析、能谱分析等发现掺杂物中的汞容易发 生水解**，**最终生成红色 HgO 的形式**，**另外在水泥固化 泥浆中**，**汞有很强的挥发趋势.

为了使汞更稳定的存在于水泥基体中**，**就需要更 为有效的稳定化方法，Zhang等29使用巯基(-SH**)**官 能化过的沸石对水泥进行吸附**，** 使得汞的吸附量从 0. 041 mmol• g-1 增加到 0. 445 mmol\*g-1**,**进一步与波兰 特水泥固化，使汞含量为1000 mg・kg-1的废弃物达到 美国 环 保 局 的 毒 性 浸 出 标 准 **(** toxicity characteristic leaching procedure**，** TCLP**)** ． 活性炭对气态的单质汞和 液态汞都有强烈的吸附作用，所以Zhang和Bishop 30 用CS**2**浸泡粉末活性炭，在pH值为5 -5.5时,对高汞 (约1000mg«kg**-**1**)**污染实验沙进行有效的吸附，经过 24 h达到吸附平衡后，用波兰特水泥固化，可达到 TCLP 毒性浸出标准．

**(** 2**)**化学键合磷酸盐陶瓷技术． 化学键合磷酸盐 陶瓷技 术 **(** chemically bonded phosphate ceramics**，** CBPC**)**是利用无机氧化物和磷酸或酸性磷酸盐溶液的 酸碱反应对废弃物进行处理的技术**［**31 ． 这种技术在 一个较大的pH值范围内既能对酸性，又能对碱性的 废弃物进行处理**，**并且对于固体和液体废弃物均可处 理.自然界本身就存在独居石(Ce,La,Y,Th**］** PO**4)**等 稀土和放射性元素的原生矿**，**所以磷酸盐也适用固定 含放射性元素的污染废弃物．

Wagh 等**［**32**］**对含汞土壤和含汞粉尘进行键合磷酸 盐固化**，** 其中结合剂是 K**2**S 与 MgO 的混合物再与 KH**2**PO**4**形成的黏结剂.采用TCLP浸出，受汞污染的 土壤经固化处理浸出质量浓度由2. 27 mg-L**"**1下降至 0. 00015 mg - L**"**1. Chattopadhyay 31 配制质量分数 0. 667%和0. 5% HgCX的模拟废弃物，并分别与磷酸 镁钾水合物(MPK**)** (MgO： KH**2**PO**4** =1： 1**)**结合剂以 50%和 70%的质量比混合**，** 同时添加质量分数 2% 和 2. 6%的Na2S・9H2O进行磷酸盐陶瓷固化处理，所得 的磷酸盐陶瓷产物符合TCLP浸出标准.

**(**3**)**硫聚物的稳定/固化技术. 硫化物稳定化/固 化技术**(** sulfur polymer stabilization / solidification**，** SPSS**)** 是将废弃物中汞转化为高度不可溶的HgS等形式，进 一步封装在固体废弃物中的过程. 这个过程中要使用 一种热塑性含硫物质**(**由质量分数95%的单质硫和 5%的有机改性剂组成**)**与单质汞或含汞的废物反应 形成一种稳定的硫和汞的混合物**，**这种混合物既能显 著降低其淋溶特性又能降低废弃物中汞的蒸汽压**，**混 合物被融化、冷却形成一种稳定化的固体废弃物形式.

Lopez-Delgado 等 33 将西班牙阿尔马登水银公司 提供的液态汞和西班牙国家石油厂提供的粒状硫单质 制作成摩尔比为1： 1的辰砂(HgS**)**和黑辰砂(metacin­nabar**)** ，再与碎石、硅土沙和CaCO3制成模拟废弃物. Lopez-Delgado 使用含硫聚合物将含高汞**(** TCLP 浸出 质量浓度为8960mg«L**"**1**)**的污染废弃物经过稳定化处 理**，**使合成聚合物中汞含量达到土地处理标准 **(** TCLP 浸出质量浓度降到0. 2mg・L7以下**),**并且验证了汞的 质量分数不超过30%时**，**所得产物都能达标. 处理后 产物汞的挥发量(约为164 - 233 ng・m**"**3**)**远小于辰砂 挥发量**(** 25539 ng- m " 3 **)** 和 黑 辰 砂 的 挥 发 量 **(** 3220 ng- m**"**3**)** . Darnell等研究表明：用硫聚物结合剂来稳定氧 化汞**，**硫聚物中添加了质量分数为7%的 Na**2**S-9H**2**O**，** 来增强氧化汞向硫化汞的转化，再将聚合物在115 T 下融化，并在135 °C倾倒混合(一般在127 - 138 °C混 合**)，**当废弃物中汞的质量分数为5%时对处理后得到 的成品进行TCLP浸出检测，结果低于0. 2 mg-L**"**1**,**产 品的抗压强度达到了27. 7MPa.

Piao 和 Bishop **［**34**］**用 Hg (NO3**)** 2 -H2O 掺杂含量 5300 mg-kg**"**1、TCLP毒性浸出质量浓度为240 mg-L**"**1 的含汞废弃物作为原料，用Na**：**S对其进行稳定化，发 现当pH值为6**,** s / Hg摩尔比为1，及液/固比为 10 mL-g**"**1时，经过168 h的充分反应，将废弃物中汞的 质量浓度由1900 ^g^L**"**1降低到35 “gJ**"**1**,**效率达到 98. 15% .另外值得注意的是，研究发现当pH值为6、 **［**S /**［**Hg = 2、**［**Fe /**［**Hg =3 时**，**能显著减小氯化物 和磷酸盐对硫化物稳定化效果的影响**，**这就使固化物 的稳定性得到进一步提高.

稳定化/固化法的优点就是能较彻底地处理高浓 度含汞土壤及废物**，**还可对含有放射性元素的土壤进 行固化**，**并且固化温度较低**，**产物渗水性抗腐蚀能力 强**，**另外固化设备简单**，**工艺易实施**;**它的缺点是固化 后废弃物的体积增加**，**需要定期监测**，**并且需要消耗大 量的固化剂**，**严重破坏土壤结构**［**31**，**35 .

3. 3 热解修复法

土壤热解修复是采取加热的方法将汞及其化合物 转化为挥发性汞**，**将其从土壤中去除的过程**，**该过程常 采取异位处理. 一般情况下**，**汞在土壤中都是以单质 汞或二价汞(如HgS、HgO和HgCOj的形式存在，当温 度达到600 -800 C时，这些汞都会转化为挥发性的气 相汞**，**从而进一步被气化和回收**［**36 . 汞的热处理修 复，加热温度一般为320 -700 C，对于一般土壤可行 的处理方案，温度通常控制在160 -600 C **［**37**］**.

Huang 等**［**38**］**对汞含量为 180、767 和 1320 mg-kg**"**1 的土壤进行热解处理，处理温度为550 C**,**均保温1 h**,** 土壤中汞含量分别降至4、和6 mg-kg**"**1，这个结果仍 不满足农用耕地中汞含量的标准(<1.5 mg-kg**"**1**)，但** 当土壤加热至550 C时,会使土壤中的Cr、Cu、Ni等元 素的移动性降低**，**使得后续土壤重金属去除更加困难. Sierra等**［**37**］**对西班牙阿尔马德内霍斯某汞矿区土壤 (汞含量为(10496 ±1564**)** mg-kg**"**1**)**和阿尔马登矿区 周围森林土壤(汞含量为(34 ±7**)** mg-kg**"**1**)**进行热解**，** 当热处理温度增加到280 C时汞的含量依次降为 (1174 ±82**)** mg・kg**"**1 和(6. 6 ±0. 4**)** mg・kg**"**1**,**总汞的去 除效率达80% **,**加热温度加至700 C时，土壤中汞含量 分别为(0. 88 ± 0. 1**)** mg-kg**"**1 和(0.42 ±0. 06**)** mg- kg**"**1 ，达到土壤使用标准.

由于土壤处理是在高温(一般为600 - 800 C**)**环 境中进行的**，**这样就造成大量能源的浪费**，**而且由于其 对土壤肥力破坏严重**，**所以高温不能用于农业用地的土壤修复**［**36**］**. 为了使热解修复法得到更广泛的应用**，** 降低热解温度是关键**，**很多学者对热解修复法进行改 进.Comuzzi等39将阳离子交换与热解吸方法联用对 意大利 Grado-Marano 咸水湖汞污染土壤**(** 汞的质量分 数为2 X 10-5 ~ 2 X 10-4 **)**进行处理，先使用NaCl、 (CH**3)** 4NCl和(C4H9**)** 4NCl溶液对淤泥处理，再采用热 解工艺**，**实验证明用 15%的**(** C**4**H**9)4**NCl 处理的样品**，** 在393 K的较低温度下，加热2h**,**汞的去除率就可达

到24% -60%**，**大大降低了热解温度.这是由于 (C4H9**)** 4NCl与有机物中络合的汞发生阳离子交换，解 离出的Hg2+形成HgCl**2**使汞化合物可以在较低的温度 下蒸发. 有关学者对热解进行改进**，**通过在土壤的热 处理过程中添加 FeCl**3，** 有效地降低土壤热处理的温 度，实验证明FeCl3的掺杂不仅能加速土壤中易去除汞 的挥发**，**而且使难去除汞的挥发温度降低**，**另外实验证 明当FeCl3/Hg摩尔比为100： 1**,**汞含量为69 mg«kg-1

的土壤经过400 C下保温60 min**,**其汞含量降至0. 8 mg

热解修复的优点是土壤中汞的去除时间短、效率 高及去除彻底**，**并且可以实现汞的回收**;**但其缺点为设 备成本大且能耗大**，**并且高温使土壤性质和肥力都受 到较大的损害**［**17**，**41 .

•kg

- 1[40

3. 4 电动修复法

电动修复是通过在水**-**土混合介质中通入电流**，** 经过电泳/电迁移、电渗析和电解过程将土壤中有毒性 物质去除的过程. 电渗透是土壤水分或地下水从电极 的阳极向阴极移动的过程**;** 电迁移是离子或络合物离 子形式的污染物向相反电荷的电极移动的过程**;** 电泳 是带电粒子和胶体在电场作用下的传输过程**［**42 .

Reddy 和 Chaparro 43 分别使用 0. 1 mol・L-1 的 KI、 Na-EDTA 和 NaCl 对乔治亚州某公司的高岭土和芝加 哥某地的冰碛物土壤进行电动修复**，**结果显示只有高 岭土的修复有较明显的作用. 其中 KI 的处理效果最 好,0. 1 mol• L -1 KI在1 V・cm -1的电压下，将土壤中汞 的质量分数从5X10-4降低至1. 1 X10-5，汞的去除率 为 95% :在 1. 5V-cm-1 的电压下，用 0. 5 mol-L-1 KI 将 土壤中汞的质量分数从5 X10-4降低至1. 16 X10-4**,** 汞的去除率为 77% . Negrete 和 Barboza 44 对哥伦比亚 圣豪尔赫河流域 El Alacrkn 矿区的汞污染土壤进研 究,分别用 0.01 mol-L-1 和 0.05 mol-L-1 KI 溶液在 30 -40V对土壤进行电动修复，发现汞的最大去除率 可达98.7%**，而**0.05 mol-L-1 NaCl溶液对汞的最高的 去除率为38%. 这主要是由于碘化物比氯化物对汞的 络合能力更强.Darban等阴对伊朗东阿塞拜疆Takab 金矿尾矿旁的土壤进行电动修复**，**在0. 4mol-L-1 KI、 1.0V・cm-1的条件下将土壤中汞的质量分数从2. 1 X 10-4降低到6. 376 X 10-5，去除率约70%，土壤中可能 存在有机质和 CaO 使土壤的酸性相对减弱从而影响 了修复的效果.

为了进一步提高电动修复的效果**，** Herrada 等**［**46 介绍了电动修复和用纳米Fe做催化剂的结合技术用 来原位处理污染物，实验室研究显示纳米Fe可以显著 增强电动修复的效率**，**这是因为纳米 Fe 作为电催化 剂**，**增强了反应的动力学过程**，**减少场地的修复时间. Shen等帧对电动修复的的电极做了改进，在阴阳极上 各增加一个极板**，**并对贵州万山汞矿区中有机质的质 量分数为 6.9%的水稻土壤 1 **(** 汞含量为**(**576.73 ± 45. 50**)** mg-kg-1**)** 和有机质的质量分数为 9. 4% 的水稻 土 2 ((491.35 ±4. 73**)** mg«kg-1**)**进行电极改进和未改 进的电动修复对比实验**，**结果表明改进后的电动修复 效率分别提高了 0. 21 倍和 0. 68 倍. 并且能耗降低了 26. 4% - 28. 1% .

电动修复的优点为对低渗透性土壤修复效果好**，** 不影响土壤肥力**，**没有二次污染**，**费用低**［**17**，**48 **;**其存在 的缺点为只适用于淤泥和黏土性土壤的修复**，**处理周 期长**，**并且受土壤性质如 pH 值、碳酸盐和有机物影响 较大**，**也易受土壤中其他无关离子的影响**［**48 .

3. 5 纳米技术修复法

随着复合材料工程与环境分子科学的发展**，**人们 发现纳米尺度的物质会表现出特殊的物化特性**，**具体 表现为小尺寸效应、表面效应、量子效应等. 由于纳米 颗粒具有高的比表面积，其对土壤中Hg2 +具有强吸附 性**，** 所以纳米技术逐渐被用来修复汞污染土壤**［**49 .

Wang等50研究壳聚糖一聚乙烯醇/膨润土纳米复 合材料(CTS-PVA/BT**)**对Hg2+的吸附作用，研究发现 CTS—PVA/BT对Hg2+具有极强的吸附性，且膨润土的 加入能在一定程度上提高材料热稳定性.Gong等51 应用羧甲基纤维素钠**(** CMC**) -**FeS 纳米粒子对美国新 泽西州汞污染土壤进行修复**，**实验采用羧甲基纤维素 钠(CMC**)**作为稳定剂，修复前土壤汞含量为193. 04mg •kg-1，当污染土样中FeS与汞摩尔比为28： 1 -118： 1 时，样品渗滤液中汞减少了 79% -96%,TCLP实验中 渗滤出的汞减少了26% -96%.

Zhao 等的专利((US patent 7581902**)**将 FeS 纳米 颗粒用液体介质注射到汞污染的土壤中**，**将纳米颗粒 送入表层或亚表层的土壤中.为了避免FeS纳米颗粒 团聚**，**使用了低浓度的羧甲基纤维素钠**(** Na-CMC**)** 作 为稳定剂**，**防止纳米颗粒凝聚和纳米粒子的生长**，**从而 保留尺寸小的纳米颗粒**，**并保持其在土壤中的移动性.

Zhang 52等研究了不同晶型TiO**2**纳米颗粒对三峡 水库周边沉积物中的汞的形态的影响**，**研究发现锐钛 矿型和金红石型TiO2纳米都会促进沉积物中总汞的 释放，尤其是锐钛矿型TiO**2**纳米颗粒；但TiO**2**纳米颗 粒也会抑制水库沉积物中汞的甲基化作用**，**其中以金

红石型TiO**2**颗粒抑制能力为最强.

目前纳米修复技术作为一种新兴土壤修复技术**，** 本身具有很多优势**，** 发展前景十分广阔. 纳米颗粒及 其稳定剂是低成本、水溶性且环境友好型化合物**，**并且 操作方便**，**不产生废物**，**能耗低**;**但其缺点是受 pH 值 的影响大**，**在土壤中流动性差**，**易形成聚合物**，**另外还 要提前设计注射点的距离和深度.

3. 6 生物修复法

生物修复法是一种利用生物特性来减少、去除或 固定土壤中的有毒物质**，**使土壤净化的方法. 常用方 法为植物修复和微生物修技术**，**尤其是植物修复技术 以其环境友好的特点已在全球范围内被广泛接受和 应用.

**(** 1**)** 植物修复技术. 植物修复技术是当前比较热 门的一种生物修复技术**，**主要是利用天然或者人工选 育的一些植物来固定、挥发和提取土壤污染物. 目前 对植物治理重金属污染土壤的研究已开展了很多 工作**［**53 .

20世纪80年代Chaney首先提出使用植物选择性 地消除和回收土壤中重金属的方法**［**54 . 通过国内外 大量研究**，**陆续发现一些能够富集重金属汞的植物**，**如 苎麻、加拿大杨和小叶黄杨**，**苎麻对土壤汞的年净化率 达到41%**，**加拿大杨每株体内最大汞吸收积累量约为 7 mg**,**小叶黄杨叶片中汞含量占根部土壤汞含量的 & 6% **［**55**］** . Perez-Sanz 等阴在两种土壤(土壤 1 : pH & 55,有机质的质量分数为0.63% : 土壤2:pH 7.07**,** 有机质的质量分数为0. 16%**)**中加入HgCl2**,**分别得到 低汞含量(0. 6 mg.kg**"**1**)**和高汞含量(5. 5 mg.kg**"**1**)**的 污染土壤**，** 然后使用 白玉草**(** Silene vulgaris**)** 对两种土 壤进行修复**，**发现白玉草可以茂盛生长**，**并且不会减 产**，**植物中汞浓度随土壤中汞浓度的增加而增加. 通 过检测发现在用白玉草进行修复后土壤1 汞含量减少 (0. 31 ±0. 07**)** mg・kg**"**1 和(0. 6 ±0. 2**)** mg• kg**"**1**,** 土壤 2 汞含量减少(0. 33 ±0. 05**)** mg-kg**"**1 和(3. 17 ± 1.07**)** mg-kg**"**1，可见白玉草是一种有效的修复植物.

为了提高植物修复技术的效果**，**使用协助剂活化 土壤中的汞来促进植物根系对汞的吸收**，**是植物修复 发展的一个新方向.Wang等目对植物萃取进行预处 理以增强其修复效果，用(NH**4 ) 2** S**2**协助灰绿藜植被 对贵州万山汞矿区土壤进行修复，发现(NH**4) 2**S**2**O**3**可 以显著增强土壤中总汞的可溶性**，**从而增加了植物对 汞的摄取量. 在不影响可溶态和交换态汞的前提下**，** 可有效减少土壤中氧化态结合的汞. Smolinska 和 Cedzynska**［**57 使用脲素和乙二胺四乙酸协助十字花科 植物水芹对用HgC】**2**、HgSO**4**和Hg (NO3**) 2**混合成的汞 污染土壤进行修复**，**得到了较好的治理效果**，**与不使用 协助方法比较**，**经过脲素和乙二胺四乙酸协助后的水 芹对总汞的积累量增加了20%. 这主要是脲素增加了 植物组织内固定汞的酶的活性**，**与此同时乙二胺四乙 酸增强了土壤中汞的可溶性.

为了进一步改善植物修复的效果**，**基因工程技术 也被应用于植物修复中.Rugh等**［**58**］**对黄白杨基因进 行优化，更改基因merA的基因编码，得到的转基因黄 白杨除汞能力显著增强，实验表明转基因植物将Hg2 + 转化为Hg0所处理汞的总量是普通植物的10倍.

植物修复的优点是对土壤性质破坏程度最低并对 多种污染物都行之有效**，**另外其成本低**，**环境友好**，**已 受到各国研究者的青睐**［**59 **;**但它也存在生长周期长、 种植量大并且收获植物需进一步处理的缺点**，**另外也 易受污染物浓度、植物年龄和气候的影响.

**(** 2**)** 微生物修复技术. 微生物修复技术是利用微 生物的新陈代谢来降低重金属的亲和吸附能力或直接 将其降解为低毒化合物的过程.

Sinha 和 Khare 60 分别用 0. 03 g- mL"1 藻酸钠和 0. 03 g-mL**"**1藻酸钙对肠杆菌属细胞进行处理，再分别 对汞污水进行修复**，** 汞的去除效率有了显著提高. 藻 酸钠处理的肠杆菌属细胞对汞质量浓度为7. 3 mg-L**"**1 的污水进行处理，在120 r-min**"**1和30 C的培养条件 下，经过72 h可将汞完全去除；用藻酸钙处理的肠杆 菌属细胞对汞质量浓度为5 mg-L**"**1的HgCl2污水进行 处理，在120 r-min**"**1和30 C的培养条件下，经过72 h 可将汞完全清除. 研究发现被修复的汞是以纳米颗粒 的形式被固定在细菌的细胞和细胞壁上**，**不会排入环 境当中**，**处理复杂的污水效果好**，**易分离**，**是一种有工 业使用潜力的绿色修复方法.Von Canstein等**［**61**］**对汞 质量浓度为10mg«L**"**1的氯碱工业排放的废水进行处 理**，**在营养丰富的废水中细菌会自发的形成一个反应 器**，**再加入一些蔗糖和酵母的抽滤物**，**在流速为 2000 L**-i"**1时，时间为240 d**,**汞的去除率可达99% .

基因工程与微生物修复相结合的研究颇具实用潜 力.He等岡采用超声技术与转基因绿藻修复联用的 修复方法对a\_HgS、Hg (NO3) **2**和汕**2**。**3**的模拟沉积物 与真实海洋沉积物的修复效果做对比研究，发现在pH 值为2-9时**，**超声可以促使模拟沉积物和真实海洋沉 积物中汞离子由沉积物中释放到液相中**;**转基因衣藻 (2AMT-2**)**的细胞膜中固定金属硫蛋白聚合物就能有 效地从溶液中吸收Hg( II**)**，特别是在无天然有机物 的模拟沉积物中效果更佳.Dash和Das **［**63**］**对汞的抗性 细菌的研究作了总结**，**认为细菌的基因组中含有抗汞 操纵子**(** mer operon**)** 可实现细菌用还原酶和裂解酶的 编码**，**最常见的功能基因为 merA 和 merB**，** 细 菌 中 merA可以通过编码还原酶对汞进行还原，使其生成可 挥发的汞单质，而merB则通过裂解酶的编码将高毒性 的有机汞如甲基汞和乙酸苯汞转化为低毒性形式**，**其 反应式如式**(**6**)**和式**(**7**)**所示.

merB

R-CH2 -Hg+ +H+**#**-R-CH3 +Hg2+**， (**6**)**

merA

Hg2+ +NADPH+OH-**#**-Hg+H2O+NADP+.

**(**7**)**

Park等64通过对酵母菌株研究可发现，AtABCC1 与 AtABCC2 基因能诱导菌株体内产生植物络合素**，**进 而形成Hg与植物络合素的复合物以降低汞的毒性.

微生物修复法前景广阔**，**部分微生物有显著脱甲 基作用**，**可降低土壤毒性**，**并且这种方法能与植物修复 有效结合**;**但其缺点也较为明显**，**比如土壤中汞并不能 完全被去除**，**而且微生物对环境变化感知强烈**，**理论研 究基础也较为薄弱.

综合以上汞污染土壤的各种修复方法**，**对其适用 土壤类型和存在问题作了总结**，**如表5 所示.

表 **5** 各种修复方法适用的土壤类型及存在的问题

**Table 5** Proper soil types and existing problems of various remediation methods

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 修复方法 | 方法简介 | 适用土壤类型 | 存在问题 |
|  | 通过物理分离( 采用物理分离技术分离污 |  | 不适于黏土或腐殖质含量高、黏度 |
| 土壤淋洗法 | 染物)和化学萃取( 用化学试剂溶解土壤 | 低有机质的汞污染土壤 | 大的有机质土壤，易损伤土壤肥力， |
|  | 中的汞) 去除污染物的过程 |  | 淋洗液易造成二次污染 |
| 稳定化/固化法 | 稳定化是利用化学方法将污染物转化成一 种高度稳定和不溶的形式; 固化是将污染 物固定或封装在坚固稳定的基体中 | 高汞浓度(>260 mg• kg-1)污染土  壤，包括含汞单质的土壤 | 增加了处理物的体积，需长时间监  测，固化剂使用量也较大 |
| 热解修复法 | 利用加热和减压的方法使污染物中的汞挥  发，然后冷凝成液态的汞单质回收 | 较高浓度汞(W260 mg-kg-1) 土壤 | 能耗大，易使土壤肥力丧失，设备成 本高，另外在回收汞时要避免含汞 气体的泄漏 |
| 电动修复法 | 通过向水**-**土混合介质中通入电流，将土  壤中有毒性物质去除的过程 | 黏土或淤泥型汞污染土壤 | 不适用于渗透性高、传质性差的沙 质土壤以及污染种类繁多的土壤 |
| 纳米修复法 | 利用纳米颗粒高比表面积所产生的强吸附  性处理土壤污染物的过程 | 汞污染土壤 | 受 pH 值的影响大，在土壤中流动 性差，易形成聚合物 |
| 生物修复法 | 使用植物或微生物将土壤污染物移除的过  程 | 汞污染浓度较低的土壤 | 种植量大、周期长、易受环境等因素  影响 |

4 展望

随着现代工业的发展**，**尤其是煤、石油等化石燃料 燃烧令人为的汞排放量持续增加**，**加之汞能长时间在 大气环境中循环**，**就使得汞的防治工作更加迫切. 目 前**，**汞修复方法主要有土壤淋洗法、土壤稳定化/固化 法、热处理修复法、电动修复法、纳米修复法、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 前对于汞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. 针对目前各种修复方法的发展现 状**，** 本文提出了以下几点展望**:**

**(** 1**)** 修复方法力求对土壤破坏程度尽量小. 目前 的淋洗法主要使用强酸和强碱对汞进行淋洗**，**但淋洗 液较难回收**，**其对土壤中有机组分破坏严重**，**所以发展 性质温和的淋洗剂是一个重要方向**;**对于热解修复法 改进**，**则要力求最大程度地降低温度和不损害土壤结 构和肥力.

**(** 2**)** 交叉修复技术的发展是土壤修复有潜力的发 展方向.如利用(NHj **2**S**2**O**3**协助灰绿藜植被对万山汞 矿土壤修复得到较理想的效果**;**将**(** C**4**H**9)4**NCl 溶液与 土壤混合再进行热解修复可使热解温度显著降低. 交 叉修复技术的应用**，**实现了修复技术的优势互补**，**大大 提高土壤修复效率.

**(**3**)** 发展新材料和新技术. 如使用纳米 Fe 做催 化剂可以显著增强电动修复的效率**;**基因组工程技术 的发展带动了植物修复和微生物修复效率的提高**;**电 极板改造可提高土壤电动修复效率、降低能耗. 新材 料和新技术的发展不仅能在汞污染土壤修复方面开辟 新领域**，** 还可显著改善常规土壤修复的效果.

参考文献

[1 Yin R S，Feng X B，Shi W F. Application of the stable-isotope

system to the study of sources and fate of Hg in the environment: a review. Appl Geochem，2010，25( 10) : 1467

[2 Xu J Y，Bravo A G，Lagerkvist A，et al. Sources and remediation

techniques for mercury contaminated soil. Environ Int，2015，74: 42

B] Santos-Frances F, Garcia-Sdnchez A, Alonso-Rojo P, et al. Dis­

tribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region， Cuyuni river basin，Venezuela. J Environ Manage，2011 ，92 ( 4) : 1268

[4 Cheng J P，Yuan T，Wang W H，et al. Mercury pollution in two

typical areas in Guizhou Province，China and its neurotoxic effects in the brains of rats fed with local polluted rice. Environ Geochem Health，2006 ，28 ( 6 ) : 499

[5 Wang J X，Feng X B，Anderson C W N，et al. Ammonium thio­sulphate enhanced phytoextraction from mercury contaminated soil: results from a greenhouse study. J Hazard Mater，2011 ，186 (1): 119

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

Arctic Monitoring and Assessment Programme ( AMAP) /United Nations Environment Programme ( UNEP) . Technical Background

*Report for the Global Mercury Assessment.* Geneva, 2013： 5

Jin Y. *Chemical Stabilization of Mercury Contaminated Soils* [Dis­sertation . Beijing: Beijing University of Chemical Technology， 2012

( 金吟. 汞污染土壤化学稳定化修复技术[学位论文 . 北京: 北京化工大学，2012)

Ge F F，Zhou M. Remediation of mercury-contaminated soil: a review. *Ind Technol Innovation*，2014，1 ( 2) : 236

( 葛芳芳，周鸣. 汞污染土壤修复概述. 工业技术创新， 2014，1(2): 236)

Hong C L，Jia Y B，Yang X E，et al. Biogeochemistry and eco­logical effect of mercury in agricultural soil. *Chin J Soil Sci*， 2007，38(3): 590

( 洪春来，贾彦博，杨肖娥，等. 农业土壤中汞的生物地球化 学行为及其生态效应. 土壤通报，2007，38(3): 590)

Tang Y J，Liu Y M. *Introduction to Environmental Science.* Bei­jing: Higher Education Press，1987

( 唐永鉴，刘育民. 环境 学导论. 北京: 高等教育出版社，

1987)

Kabata-Pendias A. *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th Ed.

London: CRC Press，2010

Issaro N，Abi-Ghanem C，Bermond A. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: a review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Anal Chim Acta*，2009，631( 1) : 1 Evanko C R，Dzombak D A. *Remediation of Metals-contaminated Soils and Groundwater*. Ground-water Remediation Technologies Analysis Center，1997

Mercier G，Duchesne J，Blackburn D. Prediction of metal re­moval efficiency from contaminated soils by physical methods. *J Environ Eng*，2001 ，127( 4) : 348

Sierra C，Menendez-Aguado J M，Afif E，et al. Feasibility study on the use of soil washing to remediate the As **-**Hg contamination at an ancient mining and metallurgy area. *J Hazard Mater*， 2011，196: 93

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

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

Bernaus A，Gaona X，Ree D V，et al. Determination of mercury in polluted soils surrounding a chlor-alkali plant: direct speciation by X-ray absorption spectroscopy techniques and preliminary geo­chemical characterisation of the area. *Anal Chim Acta*，2006， 565(1): 73

Fernkndez-Martinez R, Rucandio M I. Study of the suitability of HNO3 and HCl as extracting agents of mercury species in soils from cinnabar mines. *Anal Bioanal Chem*，2005，381( 8) : 1499

1. Smolinska B, Krol K. Leaching of mercury during phytoextrac­tion assisted by EDTA，KI and citric acid. *J Chem Technol Biotechnol*，2012，87( 9) : 1360
2. Wasay S A，Arnfalk P，Tokunaga S. Remediation of a soil pollu­ted by mercury with acidic potassium iodide. *J Hazard Mater*， 1995 ，44( 1 ) : 93
3. Subires-MuPoz J D, 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. *Sep PurifTechnol*，2011，79( 2) : 151

1. Klasson K T，Koran L J，Gates D D，et al. Removal of mercury from solids using the potassium iodide /iodine leaching process / / *Office of Scientific ＆ Technical Information Technical Reports*. Oak Ridge，1997: 9
2. Chen Z Y，Zhang H Z. Research on extract remediation technol­ogy of mercury-contaminated soil. *Earth Sci Front*，2012，19 (6): 230

( 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)

1. Ray A B，Selvakumar A. Laboratory studies on the remediation of mercury contaminated soils. *Rem J*，2000，10( 4) : 49
2. Nascimento C W A D，Amarasiriwardena D，Xing B S. Compari­son of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. *Environ Pollut*，2006，140( 1) : 114
3. Paria S，Yuet P K. Solidification-stabilization of organic and in­organic contaminants using portland cement: a literature review. *Environ Rev*，2006，14( 4) : 217
4. Chao B Y. *Exploration on Cement Solidification / Stablization Technologies of Mercury-Contaminated Soils* [Dissertation . Lanzhou: Lanzhou University，2014

( 晁波阳. 汞污染土壤水泥固化/稳定化处理方法探究[学位 论文 . 兰州: 兰州大学，2014)

1. Zhang X Y，Wang Q C，Zhang S Q，et al. Stabilization /solidifi- cation ( S /S ) of mercury-contaminated hazardous wastes using thiol-functionalized zeolite and Portland cement. *J Hazard Mater*， 2009，168(2): 1575
2. Zhang J，Bishop P L. Stabilization /solidification ( S /S) of mer- cury-containing wastes using reactivated carbon and Portland ce­ment. *J Hazard Mater*，2002，92( 2) : 199
3. Chattopadhyay S. *Evaluation of Chemically Bonded Phosphate Ceramics for Mercury Stabilization of a Mixed Synthetic Waste.* Ohio: US Environmental Proectection agency，Office of Research and Development，National Risk Management Research Laborato- ry，2003: 4
4. Wagh A S，Singh D，Jeong S Y. Mercury stabilization in chemi­cally bonded phosphate ceramics / / Invited paper for *Environ­mental Protection Agency's Workshop on Mercury Products*，*Proces- ses*，*Waste*，*and the Environment*: *Eliminating*，*Reducing and Managing Risks*. Baltimore，2000: 5
5. Lopez-Delgado A，Lopez F A，Alguacil F J，et al. A microen­capsulation process of liquid mercury by sulfur polymer stabiliza­tion /solidification technology. Part I: characterization of materi­als. *RevMetal*，2012，48(1): 45Piao H S，Bishop P L. Stabilization of mercury-containing wastes using sulfide. Environ Pollut，2006，139 (3) : 498

Randall P，Chattopadhyay S. Advances in encapsulation technol­ogies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes. J Hazard Mater，2004，1 14 ( 1 ) : 211

Chang T C，Yen J H. On-site mercury-contaminated soils reme­diation by using thermal desorption technology. J Hazard Mater， 2006，128(2) : 208

Sierra M J, Millkn R, Lopez F A, et al. Sustainable remediation of mercury contaminated soils by thermal desorption. Environ Sci *Pollut Res,* 2016, 23 (5): 4898

Huang Y T，Hseu Z Y，Hsi H C. Influences of thermal decon­tamination on mercury removal，soil properties，and repartitio­ning of coexisting heavy metals. *Chemosphere*， 2011，84(9): 1244

Comuzzi C，Lesa B，Aneggi E，et al. Salt-assisted thermal de­sorption of mercury from contaminated dredging sludge. *J Hazard Mater*，2011，193: 177

Ma F J，Zang Q，Xu D P，et al. Mercury removal from contami­nated soil by thermal treatment with FeCl3 ，at reduced tempera­ture. *Chemosphere*，2014，1 17: 388

Richter R B，Flachberger H. Soil washing and thermal desorp­tion: reliable techniques for remediating materials contaminated with mercury. *Berg HuttenmZnn Monatsh,* 2010, 155 (12): 571 Virkutyt J，Sillanpvv M，Latostenmaa P. Electrokinetic soil re­mediation-critical overview. *Sci Total Environ*，2002，289 ( 1 ) : 97

Reddy K R，Chaparro C. Electrokinetic remediation of mercury- contaminated soils. *J Environ Eng*，2003，129(12) : 1137

Negrete J L M，Barboza E L. Electrokinetic remediation of mer­cury-contaminated soil，from the mine El Alacran **-**San Jorge river basin，Cordoba **-**Colombia. *Revista Facultad de Ingenieria Uni- versidad de Antioquia*，2013，68: 136

Darban A K，Ayati B，Yong R N，et al. Enhanced electrokinetic remediation of mercury-contaminated tailing dam sediments. *J ASTM Int*，2009，6 (5) : 1

Herrada R A，Perez-Corona M，Shrestha R A，et al. Electroki- netic remediation of polluted soil using nano-materials: nano-iron case / / *Evaluation of Electrochemical Reactors as a New Way to Environmental Protection*，20 14: 41

Shen Z M，Zhang J D，Qu L Y，et al. A modified EK method with an I - / I2 lixiviant assisted and approaching cathodes to rem­edy mercury contaminated field soils. *Environ Geol*，2009，57 (6) : 1399

Liu Z Z，Tang H，Wu J，et al. Review of mercury-contaminated soil and the remediation techniques. *Environ Eng*，2013，31 (5): 80

(刘钊钊，唐浩，吴健，等. 土壤汞污染及其修复技术研究进 展. 环境工程，2013，31(5): 80)

Wang M，Chen S B，Li N，et al. A review on the development and application of nano-scale amendment in remediating polluted soils and waters. *Chin J ECO-Agric*，2010，18(2) : 434 ( 王萌，陈世宝，李娜，等. 纳米材料在污染土壤修复及污水 净化中应用前景探讨. 中国生态农业学报，2010，18 (2): 434)

1. Wang X H，Yang L，Zhang J P，et al. Preparation and charac­terization of chitosan-poly( vinyl alcohol) /bentonite nanocompos­ites for adsorption of Hg( II) ions. *Chem Eng J*，2014，251 : 404
2. Gong Y Y，Liu Y Y，Xiong Z，et al. Immobilization of mercury in field soil and sediment using carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles. *Nanotechnology*，2012，23 ( 29 ) : 294007
3. Zhang J Y，Li C X，Wang D Y，et al. The effect of different TiO2 nanoparticles on the release and transformation of mercury in sediment. *J Soils Sediments*，2017，17 (2) : 536
4. He C P. Influence on plant growth and development by heavy metals in environment. *Qinghai Prataculture*，2004，13 (2) : 26 (何翠屏. 环境中重金属污染及其对植物生长发育的影响. 青海草业，2004，13(2) : 26)
5. Chaney R L，Malik M，Li Y M，et al. Phytoremediation of soil metals. *Curr Opin Biotechnol*，1997，8 (3) : 279
6. Liu P，Qiu G L，Shang L H. Phytoremediation of mercury con­taminated soil: a review. *Chin J Ecol*，2007，26 (6) : 933 (刘平，仇广乐，商立海. 汞污染土壤植物修复技术研究进 展. 生态学杂志，2007，26(6) : 933)
7. Perez-Sanz A, Millan R, Sierra M J, et al. Mercury uptake by Silene vulgaris，grown on contaminated spiked soils. *J Environ Manage*，2012，95 (Supp l) : S233
8. Smolinska B, Cedzynska K. EDTA and urease effects on Hg ac­cumulation by *Lepidium sativum*. *Chemosphere*， 2007，69(9) : 1388
9. Rugh C L，Senecoff J F，Meagher R B，et al. Development of transgenic yellow poplar for mercury phytoremediation. *Nat Biotechnol*，1998，16 (10) : 925
10. Padmavathiamma P K，Li L Y. Phytoremediation technology: hy­per-accumulation metals in plants. *Water Air Soil Pollut*，2007， 184(1):105
11. Sinha A，Khare S K. Mercury bioremediation by mercury accu­mulating *Enterobacter* sp. cells and its alginate immobilized ap­plication. *Biodegradation*，2012，23 ( 1 ) : 25
12. Von Canstein H，Li Y，Leonhvuser J，et al. Spatially oscillating activity and microbial succession of mercury-reducing biofilms in a technical-scale bioremediation system. *Appl Environ Microbiol*， 2002，68 (4) : 1938
13. He Z Q，Siripornadulsil S，Sayre R T，et al. Removal of mercu­ry from sediment by ultrasound combined with biomass ( transgen­ic *Chlamydomonas reinhardtii* ) . *Chemosphere*，2011 ，83 ( 9 ) : 1249
14. Dash H R，Das S. Bioremediation of mercury and the importance of bacterial *mer* genes. *Int Biodeterior Biodegrad*，20 1 2，75 : 207

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

1. Park J，Song W Y，Ko D，et al. The phytochelatin transporters AtABCC1 and AtABCC2 mediate tolerance to cadmium and mer­cury. *Plant J*，2012，69(2) : 278