第 40 卷 第 6 期 硅酸盐通报 Vol． 40 No．6

2021 年 6 月 BULLETIN OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY June,021

重金属污染土壤修复研究进展

任志盛，刘数华

( 武汉大学，水资源与水电工程科学国家重点实验室，武汉 430072 )

摘要: 世界范围内的土壤中广泛存在重金属污染，正确认识土壤中重金属的存在形式有利于采取适当的方式进行 土壤修复。现有技术中，根据修复原理可分为物理、化学、生物、电气和热修复五种，具体方法为覆盖、封装、填埋、 土壤冲洗、电动萃取、稳定化/固化、玻璃化、植物修复及微生物修复。这些技术具有相应的优缺点和适用性，覆盖、 封装和填埋适用于污染严重面积小的区域; 土壤冲洗工程量大，需要对螯合剂进行处理; 电动萃取适用于浅层、低 浓度污染场地，处理时间长;稳定化/固化应用广泛但不能从土壤中根除重金属; 植物修复需提高效率。合适的修 复技术对于重金属污染土壤再利用至关重要，需结合污染的类型和程度、修复目标、场地特征、成本效益、修复 时间。

关键词: 重金属; 存在形式; 土壤修复; 修复方法; 修复原理; 适用性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号：1001-1625 (2021) 06-2042-10

DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2021.06.015

Research Progress on Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil

*REN Zhisheng, LIU Shuhua*

( State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engineering Science ，Wuhan University，Wuhan 430072 ，China)

**Abstract**: Heavy metals ( arsenic,cadmium,chromium,mercury,lead,etc． ) are widely polluted in the world． Correct understanding of the forms of heavy metals in the soil is conducive to adopting appropriate methods for soil remediation． The existing remediation technologies can be divided into physical,chemical,biological,electrical and thermal remediation according to the principle of remediation,and the specific methods include capping,encapsulation,landfill,soil washing, electric extraction,stabilization / solidification,vitrification,phytoremediation and bioremediation． These technologies have specific advantages and disadvantages and applicability． Capping,encapsulation and landfill are suitable for areas with serious pollution and small area． Because of the large amount of soil washing,it is necessary to treat the chelating agent． Electric extraction is suitable for shallow and low concentration contaminated sites, and the treatment time is long． Stabilization / solidification is widely used but does not remove heavy metals from the soil． Phytoremediation needs to be more efficient． Appropriate remediation technology is crucial for the reuse of heavy metal contaminated soil,which should be combined with the type and degree of pollution,remediation objectives,site characteristics,cost-effectiveness,and remediation time．

**Key words**: heavy metal; existence form; soil remediation; remediation procedure; remediation principle; applicability

0引言

土壤通常被重金属污染**,** 是许多人为活动的结果**,** 这些活动主要与工业、工业过程和家庭垃圾及废料的 制造和处理有关**［**1**］**。在土壤中**,** 有毒金属以各种化学形式存在**,** 通常在化学相互作用、迁移性、生物利用度 和潜在毒性方面表现出不同的物理和化学行为**［**2**］**。重金属化学形态在土壤中的溶解度和潜在生物利用度 中起着至关重要的作用**［**3**］**。与有机化合物不同**,** 有毒金属在环境中不可降解**,** 能转移到食物链中**,** 并且可在 土壤中持续数十年甚至几个世纪**,** 因此**,** 重金属污染土壤可能对环境和健康产生长期影响。

收稿日期:2021-01-18; 修订日期:2021-03-19 基金项目:国家重点研发计划( 2020YFC1806401)

作者简介：任志盛(1993—),男，博士研究生。主要从事土壤重金属修复方面的研究。E-mail:renzhisheng@ whu. edu. cn 通信作者: 刘数华,博士,教授。 E-mail: shliu@ whu． edu． cn

除了少量土壤自然存在重金属**，**大部分重金属污染均来源于人类活动**，**如采矿、冶炼、战争和军事训练、 电子工业、化石燃料消耗、废物处置、农业化学用途和灌溉**［**4**］**。点源污染**（** 如矿山开发和污水排水等**）** 随着生 产技术的提高**，**是可以有效控制的**;** 但面源污染如含有重金属的化肥、农药、饲料此类占有重要地位的农业生 产**0**5,以及含Pb的汽车尾气，只有改变生产方式才能得到有效解决。对已经存在重金属污染的土壤需要采 取适当的修复方式**，**以减少重金属分散风险。 多年来**，**已研究和应用各种原位和异位修复技术来容纳、清理 或修复受重金属污染的土壤**，**例如封装、土壤冲洗、电动萃取、固化、玻璃化和植物修复等**，**这些技术根据作用 原理可以分为物理、化学、电气、热和生物修复五类。 由于重金属化学物理性质的差异性**，**土壤修复技术具有 明显的局限性。 更重要的是**，**这些技术在实地实践中的有效性和成本差异很大**0**6**］**。

本文旨在从重金属污染现状及其在土壤中的存在形式、治理措施的工作原理、技术程序、适用性、优势和 局限性以及应用状况方面系统地审查可用的重金属污染土壤修复技术**，**期望有助于在特定情况下选择适当 的修复技术来处理受重金属污染的农业和城市土壤。

1. 土壤重金属污染现状

在全球范围内，在2 000亿m2的土地中设置了超过500万个检测站点，其中的土壤被不同的重金属污 染悶*。*在多个国家的土壤重金属检测中，多数污染来源于工业区，如罗马尼亚34个县除Cd夕卜，其他重金 属均超过了土壤污染阈值**，**污染比较严重的个别地区主要归因于相应区域内有污染性工厂**0**9**］;**瑞士偏远地 区地表土也受到一定程度的污染，主要是Pb、Cu和Cd **0**10 **；**韩国废弃矿山导致周边Au、Ag、Pb、Zn污染血；法 国北部郊区冶金工业以多种化学形式排放的 Zn、Pb、Cd 污染**0**12 。 还有来源于工业污染气体和汽车尾气排 放的污染物沉积，如日本大阪附近坂井市76个地点的表层土壤样品中测定存在Zn、Cu、Cd和Pb污染，主要 来源于城市西北端的沿海工业区，污染物通过盛行的西风扩散，在市中心内陆发现Pb污染最严重的地区，主 要是机动车交通所造成的阴。除此以外，农业生产也会带来污染,如中国台湾彰化县的Cr、Cu、Ni和Zn污 染与研究区域内工厂和灌溉系统的位置密切相关**0**14 。

中国大陆于2005 年4 月至2013 年12 月开展了首次全国土壤污染状况调查**，**调查公报披露**，**在调查的 6 300亿m2 土地中的16%存在污染超标，污染类型以无机型为主，主要原因是人为活动（工矿业、农业**）**及 土壤环境背景值高。 在全国污染分布中**，**污染类型和程度有所差别**，**经济发达地区的部分区域污染问题突 出，相比西北和东北地区，Cd、Hg、As、Pb 4种无机污染物在东南和西南地区含量较高。Cd、Hg、As、Cu、Pb、 Cr、Zn、Ni 8种无机污染物点位超标率分别为7．0%、1．6%、2．7%、2．1%、1．5%、1．1%、0．9%、4．8%**0**15 。 现 有大面积、多类型的重金属污染给生物的生存带来了严峻的挑战**，**迫切需要采取适当的方法修复土壤**，**实现 绿色可持续发展。

1. 重金属在土壤中的存在形式及特征

正确认识土壤中重金属的存在形式**，**有利于采取合适的方法进行土壤修复。 土壤中重金属有溶解离子 （如Cu2+、Cd2+、CrO2—、比。；-和MoO**釘）**和有机配合物（如Cu2+、Pb2+和Hg2+与溶解有机物的结合**）**、吸附 在土壤固体颗粒上的可交换离子**（** 如 Cu2+、Zn2+、Cd2+、Ni2+ 和 Pb2+**）** 以及作为土壤颗粒的一部分**（** 如 Cd3**（**PO4**）**2、ZnS、PbCO3 和 HgSO4**）** 。这三种广泛存在的形式在活性和浓度之间保持了热力学平衡**，**其中不 溶性沉淀为主要物质**0**16 。 除此以夕 **，**土壤具有粒径分布的特征**，**如果根据颗粒大小将土壤分开**，**则最细的土 壤部分**（**淤泥和粘土**）**通常包含最高浓度的污染物**，**因为最细的土壤部分比表面积最大**，**吸附重金属最多。 细土部分通常包含土壤的天然有机成分**，**可作为有机污染物的汇集点**，**由于重金属与有机物具有很强的亲和 力**，**因此重金属会积聚在表面的有机层中**，**影响土壤的生物活性**，**土壤有机质的分解速率也会被延迟**0**17-18 。 一些较粗的土壤颗粒（75 ~1 700 ^m**）**特征通常是因风化、无机盐沉淀和氧化物形成而增加的表面不规则 性**0**19 。 不平坦且多孔的材料表面可以为表面污染提供有利的环境**，**而非常粗糙且不是多孔的的颗粒**（** 如鹅 卵石**）**单位质量的表面积与体积之比相对较低**，** 污染很明显**，** 并且单位质量材料的有效浓度往往也很 低**0**20-21 。 认识重金属在土壤中的存在形式及特征有利于探究修复技术的影响因素**，**选择合适的修复方法**，** 提高修复效率。

1. 土壤重金属修复方法、机理及适用性

3． 1 物理方法

3.1. 1 工程措施

对于污染程度低及污染面积较小的场地**,** 可以采用客土、换土和深耕翻土等工程措施**,** 主要原理是减少 单位土体中重金属的含量或通过减少动植物与重金属的接触达到安全标准。封装**,** 也称为“隔离墙”或“截 留墙”**,** 其基本原理是在地下建造一个不透水的垂直屏障**,** 以便将有毒污染物封闭起来**［**22**］**。该技术将污染的 土壤包含在经过适当设计的物理屏障系统中**,** 此系统包括低渗透性顶盖**,** 封闭的地下屏障以及在极少数情况 下的底部屏障层**,** 原地隔离受污染土壤**,** 从而消除污染物的异地扩散和现场生物暴露**［**23-24**］**。构筑封闭区间 可以充分利用现场的地质条件**,**此时封闭场所的地质屏障必须满足至少两个要求**,**即低渗透性和滞留性**;** 通 过粘土矿物**（** 对重金属吸附**）** 、沸石**（** 与重金属反应及吸附作用**）** 或人造产品**（** 如生物炭**）** 在一定程度上可以 实现。如根据德国的规定，封装地点的土层必须大于3 m,同时具备较低的渗透系数，要求粘土渗透系数W 10 ~8 m/s**,**要求岩石渗透系数W10" m/s**,**若场地天然土壤或岩石含有高吸附性能的粘土矿物，则其矿物学 组成最佳**［**25**］**。

以水泥-膨润土-水泥浆为主的防渗墙、薄墙、板桩墙、钻孔桩防渗墙、喷射灌浆帷幕、注入墙和冻结屏障 等多种施工方法也被广泛研究和应用。刘睿等**［**26**］**以土-膨润土系构建竖向隔离工程屏障阻滞重金属污染物 运移特性试验研究具有较好的阻隔Pb的效果。中科院武汉岩土所研究团队研发的包括设备、固化剂与固化 工艺的原位固化技术在现场试验中得到了技术和经济的可行性验证**［**27**］**。但是封装技术的应用局限于污染 集中面积小、深度浅且污染严重的区域。

3.1.2 土壤冲洗

土壤冲洗是从土壤中永久性去除重金属的处理方法之一**,**早期做法以水为冲洗剂**,**将细土颗粒从大土颗 粒中去除**,**从而清洗大土颗粒**,**后期加入表面活性剂改善洗涤条件**,**使土壤冲洗技术可以应用于重金属污染 土的治理中**［**28**］**。污染物有时会优先粘附于细土颗粒上**,**若细粒土在粗粒土中所占的比例不大**,**而细粒土能 从粗粒土中被洗掉**,**就能生产出很大比例的干净粗粒土**,**这是添加表面活性剂应用的基础。除了表面活性 剂**,**酸、碱、螯合剂、醇或其他添加剂也能应用在土壤冲洗技术中**,**利用添加剂对污染物的溶解或悬浮作用使 其从土壤中清洗出去。根据处理机制的不同**,**土壤冲洗可以分为**:**基于矿物加工技术的物理分离**;**基于浸出 或溶解过程的化学提取。

**（**1**）** 物理分离

物理分离技术在采矿和矿物加工行业中已经非常成熟且普遍使用**,**是从矿物矿石中提取所需含金属颗 粒的技术**,**包括机械筛选**（** 基于粒度的分离**）** 、流体力学**（** 基于沉降速度的分离**）** 、泡沫浮选**（** 基于颗粒表面疏 水性的分离**）** 、磁选**（** 基于颗粒磁性的分离**）** 、静电分离**（** 基于颗粒电导率特性进行分离**）** 、擦洗**（** 机械式颗粒 间洗涤**）** 等方法**［**29**］**。物理分离技术主要是分离土壤颗粒**,**所以主要适用于金属的离散颗粒形式**,**但是部分方 法需要化学添加剂**,**通常不适用处理吸附形式的金属。包含重金属矿物相释放程度的知识对于预测物理颗 粒分离方法的适用性具有重要意义**［**30**］**。物理分离的效率取决于几种土壤特征**,**例如粒径分布、颗粒形状、粘 土含量、水分含量、腐殖质含量、土壤基质的不均一性、土壤基质与金属污染物之间的密度差异及磁性和粒子 表面**［**31-32**］**。而在以下情况下**,**物理分离技术处理困难或不可行**:** 金属污染物牢固地结合在土壤颗粒上**;** 含金 属颗粒与土壤基质之间的密度或表面性质差异不明显**;** 金属化学形式的高度可变性**;**金属存在于所有被污染 土壤中的所有粒度部分;土壤中的淤泥/粘土含量超过30% -50% （质量分数**）；**土壤中腐殖质含量高和土壤 中含有高黏度的有机化合物**［**33**］**。

**（** 2**）** 化学提取

化学提取技术使用含化学试剂**（** 酸、表面活性剂、螯合剂、盐或氧化还原剂**）** 的提取液将重金属从土壤转 移到水溶液中**,**然后对提取溶液进行处理**,**从溶液中完全分离出重金属。化学提取被广泛用于从矿石、精矿 以及循环利用或在残留的材料中回收金属**［**34**］,**利用此原理可以从土壤中有效去除重金属。化学提取的主要 过程是萃取剂进入污染土**,**萃取剂与污染土结合**,**结合有重金属的萃取剂析出**,**处理析出溶液。整个过程是

与污染土高度混合的**，**因此**，**化学提取过程中的重金属去除效率取决于土壤的性质**（** 如土壤的类型、渗透性、 阳离子交换能力、有机质含量**）**、重金属污染特征**（** 重金属类型、浓度、分馏和形态**）**、萃取剂的剂量和化学性 质和处理条件（溶液pH值、停留时间、连续萃取步骤数、试剂添加方式、液/固比等**）**。

3． 2 化学方法

化学方法是通过改变污染物的化学形式使其生成难溶物，固化/稳定化过程是通过控制pH值和碱度来 实现的**，**化学转化失活是将废物或废物成分转化为危险性较低且化学性质与原始物质不同的材料。 一般去 除有害成分的方法可用于浓缩有害成分和减少有害废物的体积**，**其中化学方法包括络合、中和、氧化、沉淀和 还原。 最佳的方法应该是快速、定量、廉价**，**并且不留下残留试剂**，**而试剂本身可能是存在污染的。

固化/稳定技术（solidification/stabilization**，**S/S**）**，基本原理是通过物理方式（如吸附、物理包裹**）**或化学 反应使重金属有害成分转变为不可移动或不可溶解的形式**，**最大限度地减少植物的吸收及与人类和动物的 接触。 固化/稳定技术属于一种成熟的原位修复技术**，**在治理土壤重金属污染方面已经得到了广泛应用**，**现 有开发利用的固化剂/稳定剂种类繁多**，**包括地聚合物、磷酸盐、碳酸盐、粘土类矿物和有机物等。 地聚合物 是由固态铝硅酸盐**（**如偏高岭土或粉煤灰等**）**与高浓度碱金属氢氧化物或硅酸盐水溶液反应制得的**0**35 。 地 聚合物的结构由聚合的Si-O-Al骨架组成，能够固结重金属及其结合物并作为粘结剂将半固态废物转变为 粘结固体**，**重金属结合物与地聚合物混合被固定在地聚合物基体的三维网状结构中。 近年来**，**由于工业固废 材料中含有大量的铝硅酸盐**，**以碱激发固废基材料产生的地聚合物在土壤重金属污染修复中的应用变得广 泛。 磷酸盐和碳酸盐主要是与部分重金属反应生成难溶物**，**重金属的迁移率/溶解度及其在土壤孔隙水中的 浓度急剧下降**，**从而最大程度地减少其向植物、微生物和水中的潜在迁移**0**36 。 磷酸盐和碳酸盐两者成本低、 易获取**，**并且常常被用作化肥及土壤酸性调节剂使用**，**因此具有广阔的应用前景。 普通硅酸盐水泥及混合火 山灰材料在土壤重金属污染方面也有广泛应用**，**水泥水化过程中产生大量水化硅酸钙**（** C-S-H**）** 凝胶及氢氧 化钙**，**其固化重金属的作用机理是复杂的**，**主要包括**:**重金属离子与水泥水化产物生成难溶性氢氧化物**;**吸附 于水泥水化产物C-S-H表面或者被C-S-H胶体所包裹；通过加成或置换反应结合进C.S-H或钙矶石 AFt（3CaO • Al2O3 • 3CaSO4 • 32H2O**）**/AFm（3CaO • Al2O3 • CaSO4 • 12H2O**），**当加入火山灰材料时，能加强 固化效果。 粘土类矿物主要通过吸附、络合、沉淀、氧化还原和离子交换等途径使重金属由可交换态向稳定 的有机结合态和残渣态转化**，**从而降低重金属移动性及生物可给性。 重金属污染种类繁多**，**通常存在一种及 多种重金属污染的情况**，**大量涉及固化/稳定技术的室内及现场试验为土壤重金属污染治理提供了宝贵的数 据**，** 如表 1 所示。

表 1 重金属污染土壤固化/稳定技术研究与应用

Table 1 Research and application of solidification/stabilization technology of heavy metal contaminated soil

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 重金属元素 | 固化剂 | 主要结论 | 参考文献 |
| Zn2+ 、Pb2+ 、  Cu2+ 、Cd2+ | 高岭土、水玻璃、氢 氧化钠 | 对Zn2+、Pb2+、Cu2+和Cd2 + 4种重金属离子固化效果较好，捕集效率为96.86%〜 99.86%，对Cd2+的捕集效率最高，近似100%，其次是Pb2+、Zn2+、Cu2 + | 037 |
| Cr 6+ 、Cr3 + 、Pb2 + | 粉煤灰废料与生石灰 | Pb2+和Cr6+固定化的控制机理是表面吸附，而Cr3+的固定化机理是氢氧化物沉淀 | 038 |
| Pb2+ | 普通硅酸盐水泥与  稻壳灰 | 水泥水化产物与Pb2+形成氢氧化铅，溶解度降低，固化样品的无侧限抗压强度，可  以超过砂浆极限20 N /mm2 ，可用作建筑材料 | 039 |
| As3+ 、As5+ | 水泥窑粉尘、高岭石  和蒙脱石 | Ca-As-O和NaCaAsO4 - 7.5H2O主要使As3 +和As5+固定在水泥窑粉尘上，使用高 岭石和蒙脱石作为替代土壤表明水泥窑粉尘具有固定As的能力  Ca-As-O和NaCaAsO4・7.5^。的形成表明As的固定化归因于吸附或pH效应 | 040 |
| Pb2+ 、Cd2+ 、Cu2+ 、  Zn2+ 、As2+ | 磷矿粉、木炭、坡缕 石、钢渣 | 坡缕石、钢渣、磷矿粉能显著降低土壤中5种重金属生物有效态含量，其中坡缕石降 低Pb、Cd、Cu、As的最高比例可分别达54.3%、8. 8% ,50. 0% ,35. 0%，钢渣降低Zn 则高达43.7% | 041 |
| Zn2+ 、Cd2+ 、  Cu2 + 、Ni2 + | 钠膨润土、钙膨润土  和沸石 | 粘土矿物的添加，尤其是钠膨润土和钙膨润土的添加，会降低孵育过程中四种金属 的可萃取性，金属可萃取性的降低伴随着土壤呼吸、Corg矿化、微生物生物量C和无 机氮的增加以及代谢商（ qCO2） 的减少，显示出粘土矿物添加对土壤生物学参数的 | 042 |

积极影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu2+ | 磷矿粉、 活化磷矿粉 | 2种土壤在8%（质量分数）的磷矿粉用量下可溶态铜含量分别降低25.8%和40%， 残渣态含量分别降低77.1%和41.3% | 043 |
| Cd2+、Cu2+、  Pb2+、Zn2+ |  | 稻草生物炭比竹生物炭在减少酸可提取金属组分方面更有效，并且随着生物炭施用 |  |
| 竹与稻草生物炭 | 量的增加，效果更明显，％ （质量分数）稻草生物炭处理將Cd、Cu、Pb和Zn的酸可 萃取池分别降低了11%、17%、34%和6% | 044 |

3． 3 电动修复

电动修复主要通过电渗、电迁移和电泳在施加的电场中影响地下污染物的迁移。电渗是土壤中水分或 地下水从电解池的阳极到阴极的运动,电迁移是离子和离子络合物向相反电荷电极的迁移,这是电流流过沉 积物的主要作用机理**［**45**］**。电泳是在电场的影响下带电粒子或胶体的迁移,结合到移动颗粒物上的污染物可 以这种方式运输,污染物迁移到电极后,可以通过电镀、沉淀和离子交换等方式来去除。为了增加污染物的 去除效率,可以通过添加适量表面活性剂加强污染物的迁移。发生在电极上的最主要也是最重要的电子转 移反应是水的电解,如式(1) 、(2) 所示。

H2O t 2H++；O2+2e「 (1)

2H2O+2e「t 2OH\_+ H2 (2)

产生的氢离子迁移到阳极降低了附近的pH,同时，氢氧根离子浓度的增加导致阴极附近的pH值增加。 为了使形成的金属氢氧化物和碳酸盐或吸附在土壤颗粒上的不同物种以及质子化有机官能团增溶,需要在 土壤中加入酸。但是,酸的添加极大地影响了处理过程的效率,导致被污染土壤的严重酸化,并且没有确定 系统恢复平衡所需时间的完善方法。金属离子在电场中的迁移速度可以通过Helmholtz^moluchowski阴方 程( 式( 3 ) )来预测:

(3)

“EO

式中:“EO是电渗速度;S是土壤溶液的介电常数;Z是金属离子的Z电势;“是土壤溶液的黏度；笳/*)X*是电梯 度。单位电梯度下,金属离子在细粒土壤中的移动速率远高于在单位水力梯度下移动的速率,但该速率的绝 对值很低( 例如每天几厘米)。土壤本身对重金属具有吸附或沉淀作用,当土壤溶液中的重金属浓度低于土 壤吸附能力时**,**为了提高移动效率**,**通常需要添加化学试剂**,**原理是溶解土壤颗粒表面吸附的重金属并保持 可移动的化学状态**［**47**］**。现有研究的化学添加剂有两类**:** 一是氨基聚羧酸**(** APCA**),** 如乙二胺四乙酸 (EDTA**)、乙**二胺二琥珀酸(EDDS**)**和次氮基三乙酸(NTA**)叫**9 **；**二是低分子量有机酸(LMWOA**),**如柠檬酸 (CA**)**、草酸阳1*。*基于上述原理和研究,Virkutyte等珂总结了影响电动修复去除污染物效率的因素：电极 上化学过程的土壤含水量、土壤类型和结构、土壤的饱和度、H和pH梯度、土壤中化学物质的类型和浓度、 施加电流密度和样品调理。为了估计可能的功耗并避免在此过程中发生反电渗流**,**即从阴极到阳极**,**去污时 间的预测非常重要**［**53 。电动修复二次污染少**,**可用于低渗透性土或淤泥**,**但仅适用于浅层、低浓度污染场 地,处理时间长。整个电动修复过程在使用过程中高度依赖于酸性条件,这有利于将重金属污染物释放到溶 液相中,但是,当土壤缓冲能力高时,实现这些酸性条件可能很困难。另外,土壤酸化可能不是环境友好型的 方法,补救过程是非常耗时的应用过程,整个修复时间可能从几天到几年不等。

3． 4 热稳定技术

热塑性稳定是利用固化的热塑性材料,如沥青**［**54 、有机聚合物**［**55 和石蜡,在高温下与干燥废物混合,可

以使重金属污染土体整体被包裹,从而达到固定重金属的目的。高浓度的氯酸盐、高氯酸盐和硝酸盐会使沥

青变质**,** 不适用于大面积使用。 玻璃化技术是将材料转化为玻璃或类似玻璃物质的过程**,**正越来越多地被考虑用于处理各种废物**［**56 。

玻璃化技术可进行原位处理或非原位处理**,** 处理过程一般需要加热**,** 原位处理的工作温度通常为1 600 - 2 000 T，非原位处理的工作温度通常为1 000 ~1 600 T*。*加热的方式是多样的，如电热57、等离子技术阴 和太阳能**［**59 等**,**其中电热应用最广。土壤的主要成分是二氧化硅和三氧化二铝**,**当加热到一定温度后形成 粘性液体，冷却形成具有三维网状结构的硅酸盐(Ca-Al-Si**)**玻璃,大量的重金属化合物结合到无机玻璃的非 晶态网络中**［**60 **,**得以达到固化重金属的目的。磷酸盐玻璃、硫化物玻璃和氧氮化玻璃也是重要的玻璃类型**,** 但用于废物固定化的玻璃大多是硅酸盐玻璃。熔融玻璃基体的固定能力取决于组分、温度、时间和冷却速 **度同**。当Ca/(Si + Al**)**摩尔比为0.97且熔融温度大于1 300 T时，小尺寸的Ca-Al-Si晶体会形成并均匀地 分布在玻璃基质中。在此过程中,Ca-Al-Si中的Ca原子被Zn和Pb取代;Al原子被Cr取代岡*。*Ni的稳定 相是结晶铝酸镍尖晶石**(** NiAl2O4**)［**63 **，**铜金属至关重要的稳定机制是铝酸铜尖晶石**(** CuAl2O4**)** 的形成**［**57 **，**

PbgAlsOm、PbAl2O4和PbAJOi9是稳定Pb的优良相**054***。*玻璃化技术对污染土重金属具有良好的固化作用**，** 具备长期稳定性**，**同时可以减少废物的体积。 但是玻璃化技术需要加热污染物**，**技术昂贵**，**不利于大规模推 广**，**适用于小面积集中有机和金属混合污染的土壤**0**65 。

3． 5 生物修复技术

3.5. 1 植物修复

一种绿色有潜力的原位修复技术**，**主要利用植物的生物作用达到固定或者去除重金属的目的**，**修复原理 是利用具有重金属富集作用的植物将重金属从土壤中转移到植物的根系或者地上的植物体中**，**利用植物根 系吸收、沉淀和浓缩有毒金属**，**利用耐重金属植物来降低重金属的流动性**，**从而降低其渗入地下水或通过空 气传播而进一步恶化环境的风险**0**66 。 植物提取过程主要发生在植物生长阶段**，**生物量的产生和积累越强 烈**，**越有利于土壤中有效污染物元素的吸收。 有毒重金属在土壤环境中以几种不同组分存在**:**①土壤溶液中 的游离金属离子和可溶性金属配合物**;**②金属离子占据离子交换位点，特异性吸附在无机土壤组分上**;**③有 机结合金属;④沉淀或不溶性化合物，特别是氧化物、碳酸盐和氢氧化物**;**而能被植物直接利用的只有部分① 和部分②中的一些成分。 针对土壤中重金属溶解度低、生物利用度低和金属从芽到根的易位引起的限制**，**可 以通过加入螯合剂增强植物提取土壤重金属的有效性。 螯合剂应具有安全和可靠的降解性**，**以防出现二次 污染。土壤中重金属的生物利用度受根际pH的影响很大，它主要控制金属的迁移率也嗣。

为了提高植物的萃取率**，**通过对土壤环境的调控来提高金属的有效性是植物有效修复的关键。 植物对 重金属具有选择性**，**修复效果取决于植物对重金属的有效吸收**，**针对不同重金属污染的土壤需要选择合适的 植物进行修复。印度芥菜(brassica juncea**)** 69在多种螯合剂(CDTA-反式-1.2环己烯二腈四乙酸,DTPA-二 乙烯三胺五乙酸,EDTA-乙二胺四乙酸,EGTA-乙二醇四乙酸**)**作用下对Cd、Cu、Ni、Zn具有较好的吸收效果**，** 螯合剂对印度芥菜吸收Pb的促进作用排序为EDTA^DTPA > CDTA > ECTA。香蒲(typha**)**和大型浮动湿地 植物(pistia**)**、绿萍(azolla**)**、浮萍属(lemna**)**、槐叶萍属(salvinia**)**和凤眼蓝属(eichhornia**)**均能去除Pb、As、 Cu、Cd**，**EDTA 的加入促进了植物对重金属的吸收**，**但植物对重金属的吸收模式与未添加 EDTA 的相似**，** EDTA只是使重金属从土壤中形成阳离子交换位点，从而使螯合金属作为螯合金属配合物更容易在土壤中 迁移**0**70*。*香根草对Cd、Cu、Pb和Zn污染的土壤具有良好的适应性，尽管在香根草的芽中发现了高浓度的 Cd、Cu、Pb和Zn,如果假设随后的作物以相同的速率去除Cd**，**则需要用这种香根草进行约四次种植，以提取 试验土壤中过量的Cd含量(72.9 mg/m2**)**，使土壤中Cd浓度范围降至0.33 ~0.006 mg/kg **0**71*。*香根草原则 上可以成功地用于修复被Pb和Zn污染的土壤**0**72。植物提取技术的优点是绿色环保，缺点是吸收率低、修 复时间长、应用环境有限**，**同时针对特定的重金属污染需要选取特定的吸收植物**，**作为吸附重金属的植物在 后期需要进行相应的处理**，**以防出现二次污染。

3.5.2 微生物修复 重金属在土壤中不能像有机污染物那样被微生物降解**，**但可以通过微生物作用将其转化为无害或毒性 较小的形式。 微生物修复的主要原理是通过价态转化、生物吸附、细胞夕化学沉淀和挥发作用减少或消除重 金属在土中的危害。 价态转化主要使毒性大的重金属形态转化为毒性小的重金属形态**，**如枯草芽孢杆菌 **(** bacillus subtilis**)** 、恶臭假单胞菌**(** pseudomonas putida**)** 和阴沟肠杆菌**(** enterobacter cloacae**)** 能把毒性大的 Cr6+转化为毒性小的Cr3+**E**73-76 **；**乙枯草杆菌(B. subtilis**)**将亚硒酸盐还原为毒性较小的元素硒冈**；**根瘤菌可 以通过改变金属的化学性质**，**如 pH 值、有机质含量、氧化还原状态等**，**直接影响金属的生物有效性**，**这有助 于这些污染物从土壤中浸出**0**78 。 生物吸附主要利用微生物细胞表面的吸附作用。 细胞夕化学沉淀是利用 微生物作用使可溶性重金属转化为难溶性沉淀**，**如脱硫脱硫弧菌**(** desulfovibrio desulfuricans**)** 将硫酸盐转化 为硫酸氢盐,随后与重金属(例如Cd和Zn**)**反应形成相应的难溶性金属硫化物79。挥发作用是利用微生物 作用将重金属转化为可挥发的形态**，** 进而去除土壤中的重金属**，** 如转基因的蜡状芽孢杆菌**(** bacterium B. cereus**)** BW-03 (pPW-05**)**能够同时挥发和生物吸附无机汞80。微生物对重金属具有选择性，除了天然具 有重金属修复作用的微生物夕 **，**随着基因工程的发展**，**具有高效率的重金属修复微生物将不断出现。 除此以 夕 **，**微生物修复通常会和其他修复方式联合使用**，**如微生物促进植物生长提高土壤修复效率**，**微生物提高重 金属溶解度后联合土壤淋洗法修复以及微生物通过改变土壤pH值间接增强稳定化/固化(S/S**)**重金属。微 生物修复是一种非破坏性的修复方法**，**但它通常是耗时的**，**而且会受到修复地点的气候和地质条件的影响**，** 在应用微生物修复时要进行充分的了解。

4结论

世界范围内的土壤存在不同程度和不同类型的重金属污染**，**迫切需要采取适当有效的修复措施**，**减少重 金属对环境和健康的危害。土壤中的重金属主要来源于人类的活动**，**点源污染需提升技术手段**，**而面源污染 则需改变生产生活方式。

本文比较了不同土壤修复技术的作用原理、优缺点及适用性。物理修复主要利用物理包裹、隔离和淋洗 的方式阻隔或去除重金属**，**该方法成本高**，**只能应用于污染面积小的土壤。化学修复利用固化剂与重金属反 应生成难溶物**，**降低了重金属生物利用度和流动性**，**方法快速、简单、易于应用、公众接受度高且相对经济**，**但 是不环保。电动修复通过电渗、电迁移和电泳在施加的电场中影响地下污染物的迁移**，**二次污染少**，**可用于 低渗透性土壤或淤泥**，**但是仅适用于浅层、低浓度污染场地**，**处理时间长**，**整个电动修复过程在使用过程中高 度依赖于酸性条件。热稳定技术通过热塑性材料包裹或直接加热污染土体固化重金属**，**能耗高**，**不适用于大 面积使用。生物修复技术利用生物对重金属的适用性去除重金属或减轻其毒性**，**是一种安全、破坏性最小、 生态友好且经济高效的修复技术**，**可大规模清除土壤。但是**，**提取的过程通常比较耗时**，**并且仅对低至中等 水平的重金属有效**，**当为了提高修复效率加入螯合剂时**，**需要考虑螯合剂本身具有的污染性。

通过比较可以发现**，**土壤重金属治理是一项高成本、长时间的生态工程**，**正确认识修复方法的机理对重 金属污染场地修复的适用性至关重要。

参考文献

1 NRIAGU J O. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere J - Nature, 1979, 279 (5712): 409-411.

[2 BOHN H L, MCNEAL B L, O＇CONNOR G A. Soil chemistry[M . New York: Wiley, 1979.

[3 TANDY S, BOSSART K, MUELLER R, et al. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents[J . Environmental

Science ＆ Technology, 2004, 38(3) : 937-944.

[4 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.

[5 MCLAUGHLIN M J, TILLER K G, NAIDU R, et al. Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers[J . Soil

Research, 1996, 34(1): 1.

[6 KHALID S, SHAHID M, NIAZI N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J . Journal of

Geochemical Exploration, 2017, 182: 247-268.

[7 WUANA R A, OKIEIMEN F E. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for

remediation[J . ISRN Ecology, 2011 , 2011 : 1 -20.

[8 HE Z, SHENTU U, YANG X, et al. Heavy metal contamination of soils: sources, indicators, and assessment[J . Journal of Environmental

Indicators, 2015, 9: 17-18.

[9 MARIA A. Assessment of soil pollution with heavy metals in Romania[M / / Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. Philippines:

InTech, 2014.

[10 DESAULES A, AMMANN S, SCHWAB P. Advances in long-term soil-pollution monitoring of Switzerland[J . Journal of Plant Nutrition and Soil

Science, 2010, 173(4): 525-535.

[11 LEE C G, CHON H T, JUNG M C. Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea[J . Applied

Geochemistry, 2001, 16(11/12): 1377-1386.

[12 FRANGI J P, RICHARD D. Heavy metal soil pollution cartography in northern France[J . Science of the Total Environment, 1997, 205(1) :

71-79.

[13 IKEDA A, YODA K. Soil pollution by heavy metals in Sakai city[J . Japanese Journal of Ecology, 1982, 32(2) : 241-249.

[14 CHU H J, LIN Y P, CHANG T K. Spatial autocorrelation analysis of soil pollution data in central Taiwan[C / /2011 International Conference on

Computational Science and Its Applications. June 20-23, 2011, Santander, Spain. IEEE, 2011: 219-222.

15] 中华人民共和国环境保护部，中华人民共和国国土资源部•全国土壤污染状况调查公报J .中国环保产业,014(5)： 10-11.

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Ministry of Land and Resources, PRC. National survey of soil pollution

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

0J . China Environmental Protection Industry， 2014( 5) : 10-11 ( in Chinese) .

ROBERTS D，NACHTEGAAL M，SPARKS D L. Speciation of metals in soils M] //SSSA Book Series. Madison，WI，USA： Soil Science Society of America， 2018: 619-654.

DIJKSTRA E F. A micromorphological study on the development of humus profiles in heavy metal polluted and non-polluted forest soils under Scots pine0J . Geoderma， 1998 ， 82( 4) : 341 -358 .

MCBRIDE M， SAUVE S， HENDERSHOT W. Solubility control of Cu， Zn， Cd and Pb in contaminated soils0J . European Journal of Soil Science， 1997， 48(2) : 337-346.

VALINE S B， CHILCOTE D D， ZAMBRANO A R， et al. Development of a soil washing system0C / / CAB Direct， 1990.

Environmental Protection Agency， Washington， DC. Considerations in ground-water remediation at superfund sites and RCRA facilities: update0J . National Digital Library of Engineering Technology， 1992.

CLAY D. Considerations in ground-water remediation at superfund sites and RCRA facilities: update0J . USEPA memorandum， 1992.

OSMAN K T. Soil pollution0M / /Soil Degradation， Conservation and Remediation. Dordrecht: Springer Netherlands， 2013: 149-226.

KHAN F I， HUSAIN T， HEJAZI R. An overview and analysis of site remediation technologies0J . Journal of Environmental Management， 2004， 71( 2) : 95-122.

HELMUT M. Soil remediation and rehabilitation: treatment of contaminated and disturbed land0M . Dordrecht: Springer， 2012.

CZURDA K A. The triple multimineral barrier for hazardous waste encapsulation0J . Engineering Geology， 1993， 34( 3 /4) : 205-209.

刘睿，土延军，梅丹兵，等.土-膨润土系竖向隔离工程屏障阻滞重金属污染物运移特性试验研究J].防灾减灾工程学报,2018,38 (5) :815-821.

LIU R， DU Y J， MEI D B， et al. Laboratory study of soil-bentonite vertical barrier on heavy metal migration retardation0J . Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering， 2018， 38( 5) : 815-821 ( in Chinese) .

薛 强，詹良通,胡黎明，等.环境岩土工程研究进展J . 土木工程学报,2020,53(3) :80-94.

XUE Q， ZHAN L T， HU L M， et al. Environmental geotechnics: state-of-the-art of theory， testing and application to practice0J . China Civil Engineering Journal， 2020， 53( 3) : 80-94 ( in Chinese) .

GRIFFITHS R A. Soil-washing technology and practice0J . Journal of Hazardous Materials， 1995， 40( 2) : 175-189.

DERMONT G， BERGERON M， MERCIER G， et al. Soil washing for metal removal: a review of physical / chemical technologies and field applications0J . Journal of Hazardous Materials， 2008， 152( 1) : 1-31.

MERCIER G， DUCHESNE J， BLACKBURN D. Prediction of the efficiency of physical methods to remove metals from contaminated soils0J . J. Environ. Eng， 2001， 127(4):348-358.

WILLIFORD C， MARK BRICKA R. Physical separation of metal-contaminated soils0M / / Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils. Boca Raton: CRC Press， 2000: 121-165.

SMITH L. Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites. Technical resource report0R . Battelle， Columbus， OH ( United States) ， 1995.

AGENCY E P. Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites0J . EPA， 1995.

GUPTA C K， MUKHERJEE T K. Hydrometallurgy: an introductory appraisal0M / /Hydrometallurgy in Extraction Processes. Routledge， 2019:

1-56.

DUXSON P， FERNqNDEZ-JIMlNEZ A， PROVIS J L， et al. Geopolymer technology: the current state of the art0J . Journal of Materials Science， 2007， 42(9): 2917-2933.

TAJUDIN S A， AZMI M M， NABILA A A. Stabilization /solidification remediation method for contaminated soil: a review0 J . IOP Conference Series: Materials Science and Engineering， 2016， 136: 012043.

金漫彤，沈学优.土壤聚合物的制备及其固化重金属离子的研究J .化工环保,005,5 (2)：84-87.

JIN M T， SHEN X Y. Preparation of geopolymer and its application in the fixation of heavy metal ions0J . Environmental Protection of Chemical Industry， 2005， 25( 2) : 84-87 ( in Chinese) .

DERMATAS D， MENG X G. Utilization of fly ash for stabilization /solidification of heavy metal contaminated soils0J . Engineering Geology， 2003， 70(3/4): 377-394.

YIN C Y， MAHMUD H B， SHAABAN M G. Stabilization /solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash0J . Journal of Hazardous Materials， 2006， 137( 3) : 1758-1764.

MOON D H， WAZNE M， YOON I H， et al. Assessment of cement kiln dust ( CKD) for stabilization/solidification ( S/S) of arsenic contaminated soils0J . Journal of Hazardous Materials， 2008， 159( 2/3) : 512-518.

殷 飞，王海娟，李燕燕，等.不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究J .农业环境科学学报,2015,34(3) :438-148.

YIN F， WANG H J， LI Y Y， et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents0J . Journal of Agro­Environment Science， 2015， 34( 3) : 438-448 ( in Chinese) .

USMAN A， KUZYAKOV Y， STAHR K. Effect of clay minerals on immobilization of heavy metals and microbial activity in a sewage sludge-contaminated soil (8 pp) [J . Journal of Soils and Sediments, 2005, 5(4) : 245-252.

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

刘永红，冯 磊,胡红青，等.磷矿粉和活化磷矿粉修复Cu污染土壤J .农业工程学报,2013,29( 11) : 180-186.

LIU Y H, FENG L, HU H Q, et al. Evaluation of phosphate rock and activated phosphate rock for remediation of copper-contaminated soils[J . Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(11) : 180-186 (in Chinese) .

LU K P, YANG X, GIELEN G, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals ( Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil[J . Journal of Environmental Management, 2017, 186: 285-292.

REDDY K R, URBANEK A, KHODADOUST A P. Electroosmotic dewatering of dredged sediments: bench-scale investigation[J . Journal of Environmental Management, 2006, 78(2) : 200-208.

HUNTER R J. Zeta potential in colloid science: principles and applications[M . America: Academic Press, 2013.

YEUNG A T, GU Y Y. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils[J . Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 11-29.

LOZANO J C, BLANCO RODRhGUEZ P, VERA TOMl F, et al. Enhancing uranium solubilization in soils by citrate, EDTA, and EDDS chelating amendments[J . Journal of Hazardous Materials, 2011 , 198 : 224-231 .

CAO M H, HU Y, SUN Q, et al. Enhanced desorption of PCB and trace metal elements ( Pb and Cu) from contaminated soils by saponin and EDDS mixed solution[J . Environmental Pollution, 2013, 174: 93-99.

SONG Y, AMMAMI M T, BENAMAR A, et al. Effect of EDTA, EDDS, NTA and citric acid on electrokinetic remediation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn contaminated dredged marine sediment[J . Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(11) : 10577-10586. SIVAPULLAIAH P V, NAGENDRA PRAKASH B S, SUMA B N. Electrokinetic removal of heavy metals from soil[J . Journal of Electrochemical Science and Engineering, 2015, 5(1) : 47-65.

VIRKUTYTE J, SILLANPvv M, LATOSTENMAA P. Electrokinetic soil remediation: critical overview[J . Science of the Total Environment, 2002, 289(1 /2/3) : 97-121.

BARAUD F, TELLIER S, ASTRUC M. Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation[J . Journal of Hazardous Materials, 1997, 56(3) : 315-332.

严建华，马增益，彭 雯，等.沥青固化城市生活垃圾焚烧飞灰的实验研究J .环境科学学报,2004,24(4) :730433.

YAN J H, MA Z Y, PENG W, et al. Experimental study on solidification of MSW incinerator fly ash by mixing with asphalt[J . Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(4) : 730-733 ( in Chinese) .

AL-HWAITI M, IBRAHIM K A, HARRARA M. Removal of heavy metals from waste phosphogypsum materials using polyethylene glycol and polyvinyl alcohol polymers[J . Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(8) : 3141-3150.

VOSKUIL T. Handbook: vitrification technologies for treatment of hazardous and radioactive waste[J . Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1992.

TANG Y, LEE P H, SHIH K. Copper sludge from printed circuit board production / recycling for ceramic materials: a quantitative analysis of copper transformation and immobilization[J . Environmental Science ＆ Technology, 2013, 47(15) : 8609-8615.

DELLISANTI F, ROSSI P L, VALDR- G. In-field remediation of tons of heavy metal-rich waste by Joule heating vitrification[J . International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(3 /4) : 239-245.

NAVARRO A, CARDELLACH E, CA(ADAS I, et al. Solar thermal vitrification of mining contaminated soils[J . International Journal of Mineral Processing, 2013, 119: 65-74.

COLOMBO P, BRUSATIN G, BERNARDO E, et al. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products[J . Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2003, 7(3) : 225-239.

GAO J, DONG C Q, ZHAO Y, et al. Vitrification of municipal solid waste incineration fly ash with B2 O3 as a fluxing agent[J . Waste Management, 2020, 102: 932-938.

HU L Y, MA J L, YUE Y, et al. Fixation stability of glass matrix co-existent with crystal phases for heavy metals formed by high-temperature vitrification[J . Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(11) : 13660-13670.

SHIH K, WHITE T, LECKIE J O. Spinel formation for stabilizing simulated nickel-laden sludge with aluminum-rich ceramic precursors[J . Environmental Science ＆ Technology, 2006, 40(16) : 5077-5083.

LU X W, SHIH K. Formation of lead-aluminate ceramics: reaction mechanisms in immobilizing the simulated lead sludge[J . Chemosphere, 2015, 138: 156-163.

BUELT J L, FARNSWORTH R K. In situ vitrification of soils containing various metals[J . Nuclear Technology, 1991, 96(2) : 178-184.

SALT D E, BLAYLOCK M, KUMAR N P, et al. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J . Bio/Technology (Nature Publishing Company) , 1995, 13(5) : 468-474.

RIZWAN M, MEUNIER J D, MICHE H, et al. Effect of silicon on reducing cadmium toxicity in durum wheat ( triticum turgidum L. cv. Claudio W. ) grown in a soil with aged contamination[J . Journal of Hazardous Materials, 2012, 209 /210: 326-334.

REHMAN M Z U, RIZWAN M, GHAFOOR A, et al. Effect of inorganic amendments for in situ stabilization of cadmium in contaminated soilsand its phyto-availability to wheat and rice under rotation0J . Environmental Science and Pollution Research， 2015， 22( 21) : 16897-16906. BLAYLOCK M J， SALT D E， DUSHENKOV S， et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents0J . Environmental Science ＆ Technology， 1997， 31( 3) : 860-865.

DIPU S， KUMAR A A， THANGA S G. Effect of chelating agents in phytoremediation of heavy metals0J . Remediation Journal， 2012， 22( 2) : 133-146.

CHEN H M， ZHENG C R， TU C， et al. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals0J . Chemosphere， 2000， 41(1/2): 229-234.

ANTIOCHIA R， CAMPANELLA L， GHEZZI P， et al. The use of vetiver for remediation of heavy metal soil contamination0J . Analytical and Bioanalytical Chemistry， 2007， 388( 4) : 947-956.

GARBISU C， ALKORTA I， LLAMA M J， et al. Aerobic chromate reduction by Bacillus subtilis0J . Biodegradation， 1998， 9( 2) : 133-141. ISHIBASHI Y， CERVANTES C， SILVER S. Chromium reduction in Pseudomonas putida0J . Applied and Environmental Microbiology， 1990， 56( 7) : 2268-2270.

GARBISU C， LLAMA M J， SERRA J L. Effect of heavy metals on chromate reduction by Bacillus subtilis0J . The Journal of General and Applied Microbiology， 1997， 43(6): 369-371.

WANG P C， MORI T， KOMORI K， et al. Isolation and characterization of an enterobacter cloacae strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions0J . Appl Environ Microbiol， 1989， 55( 7) : 1665-1669.

GARBISU C， GONZALEZ S， YANG W H， et al. Physiological mechanisms regulating the conversion of selenite to elemental selenium by Bacillus subtilis0J . BioFactors ( Oxford， England) ， 1995， 5( 1) : 29-37.

JING Y D， HE Z L， YANG X E. Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils0J . Journal of Zhejiang University SCIENCE B， 2007， 8(3): 192-207.

WHITE C， SHAMAN A K， GADD G M. An integrated microbial process for the bioremediation of soil contaminated with toxic metals0J . Nature Biotechnology， 1998， 16(6): 572-575.

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

DASH H R， DAS S. Bioremediation of inorganic mercury through volatilization and biosorption by transgenic Bacillus cereus BW-03( pPW-05) 0J . International Biodeterioration ＆ Biodegradation， 2015， 103: 179-185.