《河北省农田土壤重金属污染修复技术规范》

修订编制说明

《河北省农田土壤重金属污染修复技术规范》编制组

2020 年 7 月

目　录

1 工作背景

1.1 任务来源

2011 年，国家十二五规划纲要“推进农村环境综合整理”中明确指出了强化土壤污染防治监督管理，为农业土壤重金属污染的防治提供了明确的政策方向。2013 年 1 月 23 日，国务院办公厅印发了《近期土壤环境保护和综合治理工作安排》，指出土壤污染治理与修复是今后土壤环境保护和综合治理的重点任务之一。根据《中华人民共和国环境保护法》，为加强土壤重金属污染监督管理，规范重金属污染农田土壤修复技术，防止重金属污染土壤对农作物和地下水环境造成污染，保障人体健康，维护生态平衡，制定本标准。

《河北省农田土壤重金属污染修复技术规范》（征求意见稿）由河北省农业大学承担。受河北省生态环境厅委托，根据最新相关标准或规范的变化，以及河北省土壤污染防治行动计划，对已发布的DB13/2206-2015标准进行修订。

1.2 工作过程

编制组全面收集了有关土壤重金属污染特征和污染防治的相关文献，以及相关产业政策、环境保护政策法规、国内外土壤环境质量标准、标准或规范等资料。同时对河北省土壤重金属污染状况及农田土壤重金属污染修复技术进行了研究，制定了DB 13/T 2206-2015标准，主要包括：

（1）对我省土壤重金属污染程度进行调查研究。

（2）对农田土壤重金属污染修复技术进行了研究。

（3）根据我省农田土壤重金属污染程度等级，拟定相适应的土壤重金属污染修复技术。

在DB 13/T 2206-2015标准颁布后，又颁布了一些新的相关标准或规范，如农业农村部发布的《受污染耕地治理与修复导则》(NY/T 3499-2019)、《污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则》 (HJ25.6-2018)、《耕地污染治理效果评价准则》(NY/T 3343-2018)、《河北省“净土行动”土壤污染防治工作方案》(2017年3月)等。同时，有些规范性引用文件修订更新后已经不符合本标准，如

《场地环境调查技术导则》（HJ 25.1-2014）更新为《建设用地土壤污染状况调查技术导则》（HJ 25.1 -2019）、《场地环境监测技术导则》（HJ 25.2-2014）更新为《建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》（HJ 25.2 -2019）、《污染场地风险评估技术导则》（HJ 25.3-2014）更新为《建设用地土壤污染风险评估技术导则》（HJ 25.3 -2019）、《污染场地土壤修复技术导则》（HJ 25.4-2014）更新为《建设用地土壤修复技术导则》（HJ 25.4 -2019）。这四个技术导则修订后，应用范围已明确是针对建设用地土壤的，不再包括具有生物的地块，因此已经不再适合本标准。为弥补原标准的不足，对最新研究成果和近年制定的相关标准或规范进行认真的梳理和研究，对原引用标准或规范进行调整和修改。

承担该项目后，起草了DB 13/T 2206-2015标准的修订稿。

2020年7月6日，受河北省生态环境厅委托，河北省生态环境科学研究院在石家庄市组织召开了《河北省农田土壤重金属污染修复技术规范》修订专家咨询会。会议邀请了3名专家组成专家组。与会专家听取了编制单位——河北农业大学和河北省生态环境科学研究院的工作汇报，经过认真讨论，给出了以下意见和建议。

（1）针对我省农田土壤重金属污染问题，切实修订《农田土壤重金属污染修复技术规范》，为加快建立河北省土壤污染防治技术管理体系，有效实施和管理全省土壤污染防治工作具有指导意义。

（2）编制指导思想与目标明确，技术路线和方法合理可行，修订内容符合当前环境管理需要和工程技术的发展方向。

（3）建议将《农田土壤重金属污染修复技术规范》的发布改为推荐性；核实引用标准或规范文件的名称、序号等；删除《农田土壤重金属污染修复技术规范》中实施与监督的部分。

根据专家意见，对DB 13/T 2206-2015标准的修订稿进行了完善，形成了修订完善稿，可供征求意见使用。

2修订标准的必要性和意义

2.1 修定标准的必要性

2.1.1 安全绿色无污染农产品的需要

重金属污染是目前全世界面临的重大环境问题之一，其中 As，Hg，Pb，Cd, Cr 等是毒性较大的重金属。土壤重金属污染一般是几种重金属复合污染。由于土壤重金属污染具有隐蔽性、表聚性、长期性、不可逆性，且可通过水环境直接毒害植物体，导致土壤环境质量退化，并可最终通过食物链危害人类健康。因此，重金属治理和修复的难度大，但又极为迫切。根据中科院生态所研究，目前我国受 Cd，As，Cr，Pb 等重金属污染的耕地面积近两千万公顷，约占耕地总面积的五分之一，全国每年因重金属污染而减产粮食 1000 多万吨，直接经济损失超过 200 亿元。土壤污染引发的农产品质量安全问题和群体性事件逐年增多，成为影响群众身体健康和社会稳定的重要因素。随着人们对食品安全的重视，农田土壤重金属污染的防治和修复工作显得尤为重要。因此，根据我省目前土壤重金属污染状况以及农业种植模式，结合各区域的社会经济发展水平，制定适用于河北省土壤重金属污染的修复技术规范，引进、开发适用于河北省土壤重金属污染治理的技术政策、最佳可行技术或技术组合及其规范等，对保护我省农业土壤环境，提供安全清洁的生产基地，保证城市绿色的食品安全供应具有重要的现实意义。

2.1.2 加强环境管理的需要

我省农田土壤重金属污染问题日益严重，要想打赢这场污染治理之战，观念、技术、制度、经济能力等因素要综合考量，只片面强调一个方面的做法都是不妥当的。但到目前为止，我国有关土壤环境污染防治的技术路线、技术政策、技术法规等尚未制定，环境效益好、经济上可行的适合土壤重金属污染的修复技术尚未得到全面推广实施。河北省非常有必要根据全省农业土壤类型、质地和种植模式的特点，结合不同重金属污染的水平，制定出适宜于河北省农业土壤重金属污染修复技术规范报告，引进、开发适用于河北省土壤重金属污染修复的技术政策、最佳可行技术或技术组合及其相关规范等，对全面开展我省土壤重金属污染修复工作具有较强的指导作用。

因此，制定我省农田土壤重金属污染修复技术规范是非常亟需和必要的。本

标准的制定是加强对农田重金属污染治理的核心内容，同时也是强化环境监管的核心，有了标准，才能使农田土壤重金属的防治步入正轨，为农村环境管理和土壤污染防治提供依据。

2.1.3 促进土壤重金属污染修复技术发展的需要

我国耕地资源日益紧张的今天，安全有效地修复重金属污染土壤已成为迫切任务。国家环保部《国家环境保护标准制修订工作管理办法》中提出，环境标准的制修定要与经济、技术发展水平和相关方面的承受能力相适应，具有先进性，具有促进科学技术进步的作用。

目前，在土壤重金属修复技术方面，国内外做了许多研究，其中包括化学修复的研究，也有了很多有实际应用价值的成果。但由于研究思路、效果、成本、环保等因素制约，尚无成熟、经济、有效的耕地重金属污染修复技术和产品。因此，适时出台农田土壤重金属污染修复技术规范，不仅能够使先进的污染治理技术得到很好地推广，有效控制污染，还能促进生产工艺的升级换代，使污染治理技术得以提高，环保产业进一步发展。

2.1.4 现有相关标准不足的需要

DB 13/T 2206-2015 标准颁布后，近五年内又发布实施了一些新的相关标准或规范，如农业农村部发布的《受污染耕地治理与修复导则》(NY/T 3499-2019)、《污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则》 (HJ25.6-2018)、《耕地污染治理效果评价准则》(NY/T 3343-2018)、《河北省“净土行动”土壤污染防治工作方案》(2017 年 3 月)等。而有些已有的规范性引用文件进行了修订或更新，如 2019 年发布的“建设用地土壤污染风险管控和修复系列环境保护标准”代替了 2014 年发布的“场地土壤污染修复系列环境保护标准”，已经不适用于本标准。因此，现有的 DB 13/T 2206-2015 标准已不能更好地满足我省农田重金属污染土壤的修复工作要求。主要不足之处包括未涉及最新发布的标准或规范；原文件中引用的标准或规范文件的名称、序号等还需进一步核时；缺少修复效果评估部分；本技术规范的发布为推荐使用，非强制执行。为了弥补原标准的不足，有必要对最新研究成果和近年制定的相关标准或规范进行梳理和研究，对原标准进

行修订，对加快建立河北省土壤污染防治技术管理体系，有效实施和管理全省土壤污染防治工作具有重要意义。

2.2 修订意义

为深入贯彻实施国家和我省乡村振兴战略，坚决打赢打好农村污染防治攻坚战，我省的土壤污染防治工作加速推进，但是关于土壤污染修复技术规范体系尚不健全，DB 13/T 2206-2015 实施以后，发现存在一些不完善的地方，如引用文件中缺少最新发布的标准或规范；原文件中引用的标准或规范文件的名称、序号等还需进一步核对；缺少修复效果评估部分等。因此为加快解决我省农田土壤重金属污染突出问题，使农田重金属修复技术规范成为我省有效改善农村生态环境质量，打造生态宜居美丽乡村的重要抓手，使全省的土壤污染防治工作更加有效的管理和实施，需要加快建立河北省土壤污染防治技术管理体系，修订出台切实可行的农田土壤重金属污染修复技术规范。

3标准修订的总体思路

3.1指导思想与目标

以改善土壤环境质量为核心，以保障农产品质量和人居环境安全为出发点，逐步开展农田重金属污染土壤的治理与修复，有效控制污染土壤的环境风险与健康风险，促进土壤资源永续利用。坚持风险管控，突出重点区域，实施分类别、分用途、分阶段治理，逐步减少存量，建立健全重金属污染土壤治理与修复管理制度，使农田土壤环境风险与健康风险得到基本管控，为稳步推进我省土壤污染治理体系奠定坚实基础。

3.2 修订依据

（1）《中华人民共和国环境保护法》，2015.1.1 施行，中华人民共和国主席令；

（2）《中华人民共和国土壤污染防治法》，2019.8.31，第十三届全国人民代表大会常务委员会第五次会议修正；

（3）《土壤污染防治行动计划》，中华人民共和国国务院 2016 年印发

（4）《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》GB/T 1.1-2009

（5）《标准化工作导则 第 2 部分：标准中规范技术要素内容的确定方法》GB/T

1.2-2009；

（6）《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB15618-2018）

（7）《国家环保标准制修订工作管理办法》（国环规科技[2017]1 号）

（8）《关于加强地方环保标准工作的指导意见》（环发[2014]49 号）

（9）《农业农村污染治理攻坚战行动计划》（环土壤[2018]143 号）

（10）《环境工程技术规范制订技术导则》HJ526-2010；

（11）《污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则（试行）》（HJ 25.5-2018）

（12）《农用地土壤环境管理办法（试行）》（部令 第 46 号）

（13）《河北省“净土行动”土壤污染防治工作方案》（2017 年 3 月）

（14）《受污染耕地治理与修复导则》（NY/T 3499-2019）

（15）《耕地污染治理效果评价准则》（NY/T 3343-2018）

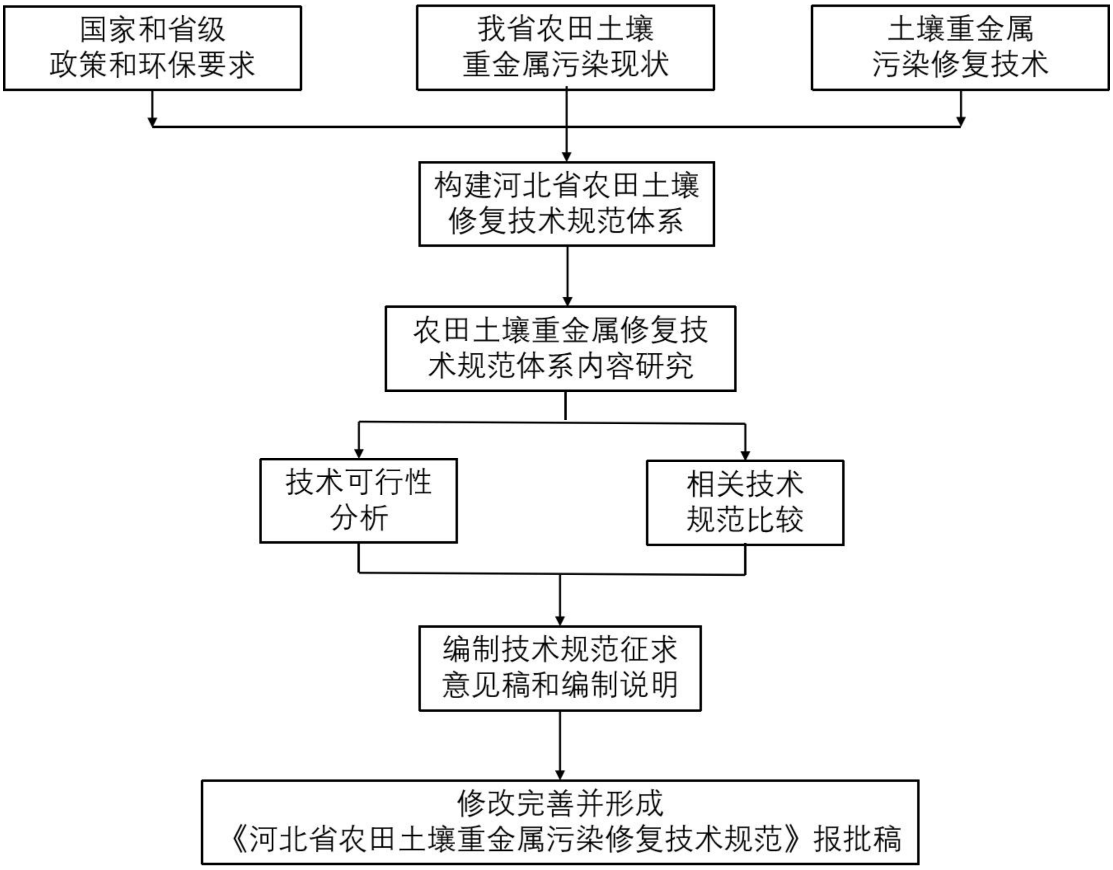
3.3 基本原则

3.3.1 科学合理，经济可行，注重长效。在摸清我省农田土壤重金属污染现状的基础上，从提高土壤质量和人体健康安全的角度出发，力求标准修订的科学合理，经济可行，并具有前瞻性，充分考虑科学技术发展潜力，实现农田土壤重金属污染修复技术的提升和农田土壤资源的永续利用。

3.3.2 突出重点区域，分类修复。牢固树立绿色发展理念，根据各地农田土壤重金属污染状况的不同，以及后续种植情况的不同，修复技术可实施分类别、分用途、分阶段治理。

3.3.3 多方参与，便于监督。标准修订过程中，要采取多种方式、多渠道听取各级政府及环境主管部门、农业部门等的意见，兼顾国家、省级要求和县级实际情况，以保证标准的科学性、针对性和可操作性。标准制定力求明确、简便、易读，为农田土壤重金属污染修复技术提供标准和法律依据。

3.4 技术路线



4 我省农田土壤重金属污染基本情况

4.1 农田土壤重金属污染现状

4.1.1土壤重金属来源

土壤是人类获取食物和其他再生资源的物质基础，是人类赖以生存的自然环境和农业生产的不可再生的重要资源。随着工业的发展、农业生产的现代化、人口的增加，以及大量开发矿产资源，人们忽视了土壤的环境承载能力，各种化学的、物理的和生物的因素正在加剧环境中污染物的积累。工业污泥和垃圾农用、污水农灌、大气中的污染物沉降、含重金属矿质化肥和农药长期施用于农田，这些活动加剧了环境中重金属和其它污染物的积累。而外界环境条件的变化（如酸雨、施加某些土壤添加剂等），提高了土壤中重金属的活性和生物可利用性，使重金属向下渗透，可污染地下水，并较容易为植物吸收利用而进入食物链，对食

物链的生物产生毒害。污染物通过水体、大气直接或间接的进入土壤中，导致我国土壤重金属污染程度加剧，当其积累到一定程度、超过土壤的自净能力时，可使土壤肥力退化，影响植物生长发育，降低作物产量和品质，土壤的生态服务功能将会降低，进而对土壤动、植物以及微生物产生影响，通过生物链放大作用对人类和环境造成严重危害。重金属土壤污染的潜伏期长、危害呈慢性积累，不易被人们察觉，而且重金属在环境中具有相对的稳定性和难降解性，一旦污染土壤，就不易从环境中清除出去（不可逆性），因此重金属常被人们列为优先考虑的污染物之一。

有研究表明，化肥尤其是进口磷肥是河北省设施蔬菜土壤Cd污染的主要来源，没有重金属限量标准的畜禽粪便和有机肥是Fe Cu. Zn和Cr的主要来源。农业部调查表明，我国Cd污染耕地1.3万hm^2，涉及11个省市的25个地区；Hg污染3.2万hm^2，涉及15个省市的21个地区；粮食含Pb量大于1.0 mg kg^{-1}的产地有11个；有6个地区生产的粮食含As量超过0.7 mg kg^{-1}。我国24个省(市)城郊、污水灌溉区、工矿等经济发展较快地区的320个污染区调查结果发现，重金属含量超标的农作物种植面积占全国总超标种植面积80%以上。据国家农业部进行的全国污灌区调查, 在约140万公顷的污水灌区中, 遭受重金属污染的土地面积占污水灌区面积的64.8%, 其中轻度污染的占46.7%, 中度污染的占9.7%, 严重污染的占8.4% 。重金属土壤污染已成为我国亟待解决的环境问题。

4.1.2河北省土壤重金属污染现状

河北省是我国的农业大省之一，土壤环境污染问题亦较为突出。河北省15县20.53万hm^2玉米主产区土壤中，Cr，As，Hg，Pb，Cd，Ni，Cu，Zn8种重金属在河北省玉米主产区均存在不同程度的污染累积现象。全省玉米总污染面积占到了监测总面积的12.0%；不同重金属污染程度不同，不同县域污染程度不同。用综合污染指数法评价所监测的15个县，均存在污染等级处于警戒限和轻污染水平的土壤，其中警戒限水平的土壤面积占到了监测总面积的39.8%，轻污染水平的土壤面积占到了总面积的4.6%。河北省13县（市）182万hm^2优势小麦产区域土壤重金属污染水平均未超过国家土壤环境二级标准，适合发展优势小麦生产，但根据河北省土壤重金属本底值和国家一级土壤环境质量标准评价，所监测的8种重金属在河北省优势小麦产区均存在不同程度的污染累积现象，全省污染而积

占到了总面积的11.9%，所监测的13个县(市)均存在污染等级处于警戒限和轻污染水平的土壤，全省达到警戒限水平的土地占到了总面积的41.0%，达到轻污染水平的土壤面积占总面积的4.3%，中度污染的土壤面积占总面积的0.07%。清苑县及周边的农田土壤以重金属Zn、Cu、Cr、Pb、Cd污染最为严重，其中Cd污染已达显著富集程度，其农产品也受到一定程度的重金属污染，其中玉米子实中的重金属Ni和Pb存在超标现象。

对河北省12个县的无公害果品产地也分析了土壤中重金属Hg、As、Pb、Cr、Cd 的含量及其污染状况，发现迁西县、曲阳县、行唐县三个采样点均受到了重金属Cr 的污染。对河北省设施蔬菜土壤微量金属元素调查与评价表明，土壤重金属达到轻污染水平，与河北省土壤自然背景值比较，土壤Pb和As含量在背景值以下，Cd和Cr含量分别是背景值的12倍和4倍，有效Fe、有效Mn、有效Cu和有效Zn含量分别是对照农田的5.7，2.9，4.0和15倍。

在河北省污水灌溉区也普遍存在重金属累积现象，以镉累积较为普遍。研究表明，与清灌区相比，污灌区土壤的Cu, Zn, Pb, Cd和Cr均有不同程度的积累，且存在个别样点土壤重金属Cd超标的情况。污灌区土壤Cd和Zn含量沿洨河流域自上向下呈明显的下降趋势。与我国土壤元素的背景值相比，冀东表层土壤中Cd富集程度较大;与研究区背景值相比，表层土壤中Pb，Cd，Hg富集程度较大，其中Hg平均含量为背景值的2.91倍，表现为轻度-中度污染，按富集程度排序为Hg>Cd>Pb>As>Cr。

4.2 农田土壤重金属污染修复现状

目前，治理土壤重金属污染的途径主要有两种：一是改变重金属在土壤中的存在形态，使其固定，降低其在环境中的迁移性和生物可利用性；一是从土壤中去除重金属，使其存留浓度接近或达到背景值。围绕这两种治理途径，已相应地提出物理、化学和生物的治理方法。

我国耕地资源日益紧张的今天，安全有效地修复重金属污染土壤已成为迫切任务。虽然目前很多学者已经对于土壤重金属污染修复技术方面进行了大量的研究工作，也有了很多有实际应用价值的成果。但针对河北省的种植模式及土壤污染特点的修复技术尚无规范化导则可循，也没有具体可行的实施技术作为依托。

尽管已经监测到土壤的重金属污染问题，终因修复技术没有形成规范化管理和治理模式，再加上治理收费存在很大困难，农村的土壤治理意识较差，使土壤重金属污染问题日益加剧而不能得以解决。

5 土壤重金属污染修复技术简介

目前，综合国内外各种研究，对土壤重金属污染的修复技术主要有四种：工程措施、物理化学修复、生物修复、农业生态修复。其主要技术优势与缺点见表5-1。

表 5-1 土壤重金属污染修复技术的优势与缺点

	修复方法	修复类型	优点	缺点	费用
工程措施	深耕翻土	原位修复	处理成本低，操作方便	不能将重金属彻底去除，只适合轻度污染土壤	低
	客土、换土法	异位修复	能有效将污染土壤从生态系统中去除	工程量大费用高，适于小面积重污染土壤，会产生二次污染	高
物理化学修复	固化技术	原位修复	处理费用低，简单易行	一旦土壤理化性质发生改变重金属有再度溶出的风险	低
	电动修复	原位修复	处理成本较低，修复效率高，后处理方便	需电力输送方便，修复效率受土壤性质影响大，只适于沙质土壤	较低
	化学提取	原位修复	适于轻质土壤，对中度污染土壤修复效率高	容易产生地下水污染，环境风险大	较高
生物修复	植物修复	原位修复	费用低，是一种廉价环保的修复方法	修复效率一般较低，所需时间较长	低
	微生物修复	原位/异位修复	通过微生物代谢作用固定或转移重金属，费用低	微生物对生长环境要求严格	低
农业生态修复	农艺修复	原位修复	费用低，操作方便	修复周期长，修复效率低	低
	生态修复	原位修复	费用低，操作方便	修复周期长，修复效率低	低

5.1 工程措施

指通过机械、人工等手段，使土壤离开原位置的过程，一般包括挖掘过程和挖掘土壤的后处理、处置和再利用过程。工程措施可使污染重金属与生物圈尽可能隔离，减少污染物与植物根系接触的可能性。

深耕翻土用于轻度污染土壤，客土和换土用于重污染区。客土法是在被污染的土壤上覆盖上非污染土壤；换土法是部分或全部挖除污染土壤而换上非污染土壤。实践证明，这是治理农田重金属严重污染的切实有效的方法。这种方法耗费

人力、物力，且必须注意两点：用做客土的非污染土壤的 pH 等性质最好与原污染土壤相一致，以免引起污染土壤中重金属活性的增大；应妥善处理被挖出的污染土壤，使其不致引起二次污染。

5.2 物理化学修复

指通过物理、化学或物化的方法隔离污染物或者将重金属转化成化学性质不活泼的形态，降低重金属的危害，包括固化技术、电修复技术、化学提取修复技术。

5.2.1 固化技术

是将重金属污染的土壤按一定比例与固化剂混合，经熟化最终形成渗透性很低的固体混合物，使土壤中的重金属转化为低溶解性、低毒性及低移动性的物质，以减轻其危害。加入稳定剂直接吸收、络合沉淀重金属或是改变 pH 值而间接影响重金属的稳定性，从而降低土壤环境中的有毒重金属的移动性，它涉及固化基质的形成和通过固化机制将污染物机械固定等步骤，但固定(稳定)法是把重金属保留在污染土壤中。固化剂的种类主要有卜特兰水泥、硅酸盐、高炉矿渣、石灰、窑灰、飘尘、沥青等。不同固化剂固化重金属污染土壤的效果见表 5-2。固化技术的处理效果与固化剂的组成、比例、土壤重金属的总浓度以及土壤中一些干扰固化的物质的存在有关。

表 5-2 不同固化剂固化重金属污染土壤的效果

研究者	选用的固化剂	处理效果
M L Allan	含 0-80%高炉矿渣水泥	含 1000mg/kg Cr 的土壤经固化后 Cr 浓度低于 5mg/kg ，且随矿渣比例的提高，浸提液中 Cr 浓度进一步降低
M Testa	沥青	浸提液中 Cd、Pb、Zn 浓度低于规定标准，且比填埋要节约处理费用
M eegoda	硅土	实现了铬的固定化
Qi Yingmal	磷酸盐岩石	能固定土壤中的铅
K R Pagilla	$FeSO_4$ 和 NaOH	可固定 80%以上的铬
本研究	硅藻土、钠基膨润土、膨润土和沸石	硅藻土效果最好，施用量以 30~40 g/kg 为宜，至少可降低油菜 Cd 吸收量的 15%

5.2.2 电修复技术

是利用电动力学法在土壤中插入一些电极，把低强度直流电导入土壤以清除污染物。受污染土壤（粘土、淤泥土）中插入电极并施加直流电，两电极之间形成直流电场，由于土壤颗粒表面具有双电层，并且孔隙溶液中离子或颗粒物带有

电荷，就形成了完整的电场，重金属离子在多种迁移运动下聚集在电极两端而被除去。研究表明，电流能打破所有的金属-土壤键，当电压固定时，去除效率与通电时间成正比。但对于渗透性较高、传导性较差的土壤，电导力学方法所能起的作用较弱，此法不适于对砂性土壤重金属污染的治理。

5.2.3 化学修复

包括化学提取修复和化学改良剂修复。化学提取修复是运用试剂和土壤中的重金属作用，形成溶解性的重金属离子或金属-试剂络合物，最后从提取液中回收重金属，并循环利用提取液。本法的试剂通常分为三种：螯合剂，酸、碱、盐，表面活性剂，其提取效果见表 5-3。此法操作人员不直接接触污染物。但仅适用于砂壤等渗透系数大的土壤或轻质土壤的地表污染的修复，且引入的提取剂易造成二次污染，淋溶重金属的同时也会使有益营养元素淋失。施用化学改良剂可降低重金属在环境中的迁移能力和生物有效性，减轻它们对生态系统的危害。常用改良剂有石灰、磷酸盐、硅酸盐、沸石、含铁的氧化物材料等，不同的改良剂有不同的修复机理，部分改良剂的修复效果见表 5-4。

表 5-3 不同提取剂的提取效果

研究者	提取剂	提取效果
Krishna R Pagilla	0.12mol/L 的 $Na_4P_2O_7$, 0.1mol/L 的 NaF, 1.0mol/L 的 HCl	$Na_4P_2O_7$ 效果最好，去除率达到 73%
E Lombi	1.0mol/L 的 NH_4NO_3, 0.2mol/L 的草酸铵等 8 种试剂连续提取	草酸铵可提取总 As 的 51.5%
N Papassiopi	EDTA	Pb, Zn 的提取率分别为 50-98%、50-100%
H A Elliott	1.0mol/L 草酸	Zn 的去除率达 80%，不适合提取铅
Catherine N Mulligan	脂肪态类生物表面活性剂	连续冲洗土壤 5 次，可去除 70%的 Cu、22%的 Zn
本研究	EDTA、EDDS	EDTA、EDDS 对 Cd 的最高去除率分别为 82.4%、46. 8%，施用 3mmol·L-1 的 EDTA 和 EDDS 可提高植物对 Cd 和 Pb 的富集效果，且效果均为 EDTA>EDDS。
	水杨酸添加量<1.40 $g·kg^{-1}$,半胱氨酸添加量<0.61 $g·kg^{-1}$	土壤中有效态重金属和植物吸收的重金属含量均较高，且不影响地上部的正常生长

表 5-4 不同土壤改良剂的修复效果

改良剂类型	添加量	对重金属形态的影响	对植物吸收重金属的影响
CaCO3	0.05~0.2%	交换态 Cd 下降 19.4~54.2%	玉米根茎叶中 Cd 浓度分别下降

			16.9~44.8%、18.4~48.7%、17.6~49.3%
钙镁磷肥	0.3%	有效态 Cd、Pb、Cu、Zn 分别下降 13.3%、1.9%、7.8%、15.9%	对小白菜 Cd、Pb、Zn 吸收的抑制率分别为 81.2%、84.2%、82.6%
$Na_2SiO_39H_2O$	0.06%	有效态 Cd、Pb、Cu、Zn、Mn 分别下降 17.1%、8.9%、8.7%、16.8%、32%	对小白菜 Cd、Pb、Zn 吸收的抑制率分别为 28.8%、17.9%、43.8%
沸石	1%	有效态 Cd 下降 80%	莴苣叶中 Cd 的浓度下降达 85%以上

5.3 生物修复

生物修复是利用各种天然生物过程而发展起来的一种现场处理各种环境污染的技术。重金属生物修复技术就是利用生物(主要是微生物、植物)作用，削减净化土壤中的重金属或降低重金属毒性。包括植物修复技术、微生物修复技术、植物-微生物联合修复技术。

5.3.1 微生物修复技术

是利用微生物（如细菌和真菌）能够改变重金属存在的氧化还原状态或与重金属具有很强的亲和性的特性，固定或转移重金属，从而降低土壤中重金属的毒性。微生物修复涉及四个方面：微生物吸附和富集作用，微生物含有丰富的肽聚糖、脂多糖、磷壁酸和胞外多糖等强有力的重金属螯合物质；溶解和沉淀作用，微生物代谢过程中产生多种低分子量的有机酸或络合物，溶解或沉淀重金属离子；氧化还原作用，把低价态的重金属氧化成高价态的稳定形态，把高价态的重金属还原成低价态的易迁移形态；菌根真菌能借助有机酸的分泌活化某些重金属离子，促进植物对重金属的吸收。如一些微生物对 As^{5+}、Se^{4+}、Cr^{6+}、Fe^{3+}、Hg^{2+} 等元素有还原作用，而另一些微生物对 As^{3+}、Fe^{2+}、Fe^{0} 等元素有氧化作用。而许多微生物能富集多种重金属，如藻类对 Cu、Pb、Cd 等有吸收富集作用。

5.3.2 植物修复技术

是利用重金属超累积植物来固定、转移或转化土壤中的重金属。根据植物修复的机理不同，主要包括植物萃取、根系过滤、植物蒸发和植物固定。植物修复包括去除过程和稳定过程两个方面。去除过程包括植物提取、植物挥发，利用重金属积累植物或超积累植物将土壤中的重金属提取出来，富集并搬运到植物根部可收割部分和植物地上的枝条部位或是挥发到大气中。稳定过程包括植物稳定、植物过滤，植物通过某种生化过程（分泌有机酸等）改变根际环境（pH、Eh）或利用植物庞大的根系过滤吸收、富集重金属使土壤环境中重金属流动性降低，

生物可利用性下降。目前，已筛选出了一些理想的重金属超累积植物（重金属超累积植物是指对重金属的吸收量超过一般植物 100 倍以上的植物），一些具有显著累积重金属能力的植物见表 5-5。本研究表明，印度芥菜有较强的 Cd 转运能力，而苜蓿的 Cd 转运能力要远逊于印度芥菜。在低浓度土壤 Cd（0.37~5.37mg/kg）时，晚收和间作既能有效提高印度芥菜的修复效果又可以极大降低苜蓿地上部 Cd 含量，此时生产的苜蓿 Cd 含量也没有超标的风险。这种种植方式具有投入低、效果好、易操作等优点，使土壤修复与农业生产并进。

表 5-5 已知超累积植物地上部分的金属含量 mg/kg

金属	植　　物	含量
Cd	天蓝遏蓝菜 Thlaspi caerulescen	1 800
Cu	高山甘薯 Ipomoea alpina	12 300
Co	Haumaniastrum robertii	10 200
Pb	圆叶遏蓝菜 Thlaspi rotundifolium	8 200
Mn	粗脉叶澳洲坚果 Macadamia neurophylla	51 800
Ni	九节木属 Pauchotria douarrei	47 500
Zn	天蓝遏蓝菜 Thlaspi caerulescens	51 600

5.3.3 植物-微生物联合修复

把植物与菌根真菌或是强化微生物结合起来，融合二者的优势，植物的根系为微生物提供适宜的营养条件，保证恶劣环境下微生物数目和活性的维持，微生物活化重金属，促进了植物的吸收。

5.3.4 生物修复技术也有其限制性

天然微生物往往降解效率低，而通过人工驯化、修饰等方法选出的适宜细菌或真菌菌剂因其竞争不过土著微生物群，而导致目标微生物或其代谢活性的丧失，其田间实验效果很不理想。植物修复也有很多缺点用于污染修复的植株通常矮小、生物量低、生长缓慢、生长周期长，对土壤肥力、气候、水分、盐度、酸碱度、排水与灌溉系统等自然和人为条件有一定的要求。提高生物修复效果的方法和措施有：通过调节土壤性质和环境条件提高目标微生物活性；改进植物性能，如加入螯合剂促进植物对重金属的吸收累积，提高植物地上部分生物量或改善根系表面积及微生物群落等；与传统的方法相结合；发展微生物-植物联合修复技术等。

5.4 农业生态修复

指通过农艺措施或调节生态因子来降低土壤重金属污染。主要包括两个方面：农艺修复措施和生态修复。

5.4.1 农艺修复措施

施肥、施用农药、搭配种植等农艺措施可显著增加植物对土壤中重金属的吸收累积量，从而提高植物修复的效率。主要措施包括改变耕作制度，调整作物品种，种植不进入食物链的植物，选择能降低土壤重金属污染的化肥，或增施能够固定重金属的有机肥等措施，来降低土壤重金属污染。不同作物对重金属的吸收累积不同，选育和种植吸收重金属少或运输到食用部位少的低累积品种，能有效降低农产品的重金属浓度，是提高重金属污染土壤生产力的具有潜力的方法。间套作体系可减少普通作物对重金属的吸收。

5.4.2 生态修复措施

将人类所破坏的生态系统恢复成具有生物多样性和功能平衡的本地生态系统，使之具有某种形式和一定水平的生产力，维持相对稳定的生态平衡。通过调节诸如土壤水分、土壤养分、土壤 pH 值和土壤氧化还原状况及气温、湿度等生态因子，实现对污染物所处环境介质的调控。我国在这一方面研究较多，并取得了一定的成效。但利用该技术修复污染土壤周期长，效果不显著。

本研究表明，在相同 Cd 投加浓度时，龙葵地上、下部 Cd 含量、富集系数，在土壤质地上表现为：砂土>粘土>壤土，植株地上部带走 Cd 量以壤土最高；土壤碳氮比表现为 25:1>35:1>15:1，地上部带走 Cd 量以碳氮比 25:1 最高；有机质含量表现为 2%>4%>6%，地上部带走 Cd 量以有机质 6%最高。

以上这些修复技术都有其局限性，因此要提高重金属污染土壤的修复效果可考虑将其联合应用。如将生物修复技术与传统修复技术相结合。有研究表明，将电化学、土壤淋洗法和植物提取法综合应用到土壤修复中，比使用任何单一方法效果好。此外，发展植物—微生物联合修复也可更好地提高修复效果。在选择修复技术时，应根据污染物的性质（如种类、形态、浓度等）、土壤条件（如 pH、渗透性、地下水位等）、污染程度、预期的修复目标、实践限制、成本、修复技术的适用范围等因素加以综合考虑，选择最适合的修复技术或其组合，达到高效、低耗的双重效果。目前，我国或我省还未规范有关农田土壤重金属污染的防治技术。

6 本项目组研究结果

6.1 物理化学修复技术

6.1.1 外源螯合剂对土壤重金属修复的影响

6.1.1.1 外源螯合剂对污染土壤中 Cd、Pb 的浸提效果

称取土样 2.00 g 置于一系列 50 mL 塑料离心管中，分别加入 20 mL(土:液=1:10) 浓度为 5,10,20,30,50 mmol/L Na_2-EDTA，Na_3-[S,S] -EDDS，每处理重复 3 次.以振速为 250 次/min 震荡 24h 后，以 5000 r/min 离心 10 min，将所收集到的离心液全部过 0.45um 膜，待测。重金属去除率(%)=重金属浸提量/土壤中重金属总量× 100%。用 in vitro 人土模拟胃肠实验对浸提后的土壤进行风险评估。主要采用 Ruby 等（1992）提出的实验方法，并参考 Rodriguez 等（1999）的方法，进行了改进，它由两个连续的阶段组成，即胃阶段和小肠阶段。胃阶段分析每批样品时，先配制模拟胃液 2 L，(内含 0. 15 mmol/L NaCI，加入柠檬酸 1 g、苹果酸 1g、乳酸 0. 84 mL、冰乙酸 1 mL)用浓盐酸将 pH 值调到 1.5，再加入胃蛋白酶(Sigma) 2. 5 g，将 100 mL 模拟胃液以及 1 g 风干土一并放入反应器(300 mL 塑料瓶)中，置于 37℃恒温水浴摇床中，100 r/min 振荡 1h。吸取 10 mL 反应液，过 0.45um 滤膜，4℃保存待测。小肠阶段用 NaHCO3 饱和溶液将反应液 pH 值调至 7，在每个反应器中加入胰酶(Sigma)0. 054 g，胆盐(Sigma) 0. 18 g，继续置于 37℃恒温水浴摇床中，100 r /min 振荡 4h，其间，每隔 30 min 测定反应液 pH 值，并使其保持为 7.吸取 10 mL 反应液，过 0.45um 滤膜，4℃保存待测.胃阶段或小肠阶段 Cd,Pb 的生物可给性可由下式计算：$BA(\%)=(C_{IV}\cdot V_{IV})/(TS\cdot MS)\times 100\%$，式中，BA 为特定重金属的生物可给性(%) ;$C_{IV}$是评价实验的胃阶段或者小肠阶段反应液中特定 Cd, Pb 的可溶态总量(mg/L)；V_{IV}为各反应器中反应液的体积(L)，本实验为 0.1 L； TS 是土壤样品中 Cd，Pb 的总量(mg/kg)；MS 为加入反应器中的土壤样品的重量(kg)，本实验为 0. 001 kg。

试验结果如下：

（1）EDTA 对土壤中 Cd 的去除率高于 EDDS；低浓度时 EDTA 去除 Pb 的量高于 EDDS，高浓度的两种螯合剂对土壤中 Pb 的去除率差异不显著（图 6-1，图 6-2）。

EDTA 对 Cd 的去除率最高为 82.4% ，EDDS 对 Cd 的去除率最高为 46. 8%。在 10-30 mmol·L^{-1} 范围内，同浓度下，EDDS 对 Pb 的去除显著高于 EDTA，两种螯合剂在 50 mmol·L^{-1} 时对 Pb 的去除无显著差异。

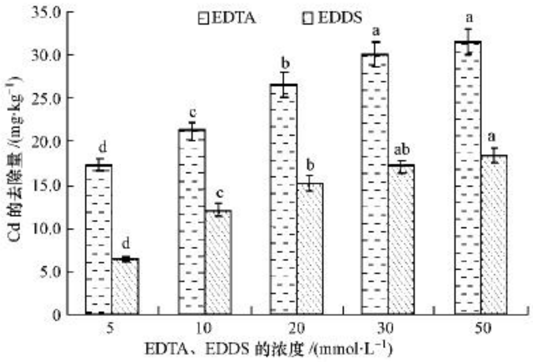


图 6-1 EDTA、EDDS 对 Cd 的去除

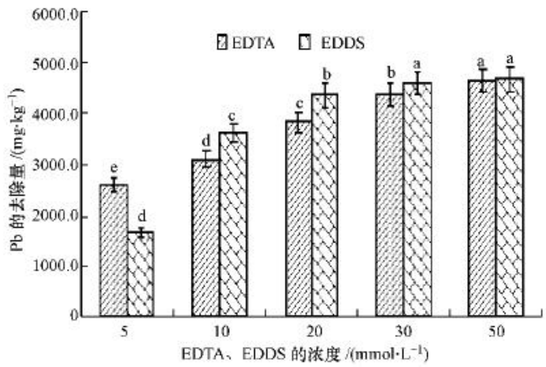


图 6-2 EDTA、EDDS 对 Pb 的去除

（2）土壤中 Cd、Pb 的生物可给性浸提后显著降低，Cd 的生物可给性 EDTA 浸提后显著高于 EDDS 浸提的结果，Pb 的生物可给性 EDTA 浸提显著低于 EDDS 浸提结果（表 6-1）。EDTA、EDDS 浸提后，土壤中 Cd、Pb 的去除量与胃、小肠阶段的可溶态总量呈极显著负相关。Cd、Pb 在胃阶段中的可溶态总量与小肠阶段的可溶态总量呈极显著正相关。

表 6- 1 EDDS 浸提后 Cd、Pb 在胃、小肠阶段可容态总量(mgkg-1)和浸提后的生物可给性（%）

EDDS 浓度 /(mmol·L^{-1})	胃阶段				小肠阶段			
	溶出量/(mg·kg^{-1})		生物可给性/%		溶出量/(mg·kg^{-1})		生物可给性/%	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
0	36.9 ±0.2a	5393.9 ±37.3a	96.3 ±0.5a	96.7 ±0.7a	21.3 ±0.5a	1158.4 ±38.2a	55.4 ±1.3a	20.8 ±0.7a
5	18.8 ±2.3b	3301.3 ±62.7b	59.0 ±9.5b	84.7 ±2.0ab	10.5 ±1.5b	792.6 ±48.0b	32.9 ±6.0b	20.3 ±1.6a
10	13.4 ±0.6c	1647.5 ±92.9c	50.8 ±2.4bc	83.4 ±3.5ab	6.6 ±0.5c	357.9 ±70.5c	24.9 ±1.8c	18.1 ±3.1ab
20	10.2 ±0.8d	895.1 ±82.4d	44.1 ±3.8c	74.2 ±9.2b	4.8 ±0.3d	212.1 ±17.6d	20.7 ±1.5cd	17.5 ±1.7ab
30	9.6 ±1.9de	698.6 ±82.2e	45.4 ±8.5c	71.4 ±8.9b	4.5 ±0.6de	158.8 ±8.3de	19.6 ±2.6cd	16.2 ±0.7b
50	7.0 ±0.7e	518.6 ±14.1f	35.9 ±7.1c	58.3 ±7.2c	3.1 ±0.3e	128.3 ±4.7e	15.9 ±3.4d	14.3 ±1.0b

注:同一列中标有不同字母表示有显著差异(p < 0.05).

6.1.1.2 外源螯合剂对龙葵富集镉的影响

供试土壤取自河北农业大学西校区标本园壤质潮褐土、保定市郊的砂土和粘土，原污土取自保定市郊唐河附近，土壤为壤质潮褐土，取土深度 0~20 cm。供试耕层土壤基本理化性质和总 Cd 含量如表 6-2 所示，原污土基本理化性质和全量重金属含量如表 6-3 所示。龙葵（Solanum nigrum L.），种子来源于中国医科院药用植物研究所。采用尿素（含 N 46%），过磷酸钙（含 P2O5 12%），硫酸

钾（含 K 51.5%）作底肥。

表 6-2 供试耕层土壤基本理化性质及重金属 Cd 含量

Table6-14. The basic properties and heavy metal Cd concentration of soil for experiment

土壤	全 N 含量/ ($g \cdot kg^{-1}$)	速效 P 含量/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	速效 K 含量/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	有机质/ ($g \cdot kg^{-1}$)	物理性粘粒/ （%）	总 Cd/ ($mg \cdot kg^{-1}$)
粘土	0.78	6.77	199.07	12.20	63.00	0.072
壤土	0.66	5.54	182.23	11.40	38.25	0.060
砂土	0.41	2.82	63.95	6.20	7.70	0.054
GB 15618—1995《土壤安全二级标准》						0.60

表 6-3 原污土基本理化性质及各重金属含量

Table6-15. The basic properties and heavy metal concentrations of situ soil for experiment

原污土	全 N 含量/ ($g \cdot kg^{-1}$)	速效 P 含量/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	速效 K 含量/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	有机质/ ($g \cdot kg^{-1}$)	物理性粘粒/ (%)	Cd/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	Pb/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	Cu/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	Zn/ ($mg \cdot kg^{-1}$)
1	0.65	5.5	180.96	11.21	37.70	2.87	193.72	309.07	272.93
2	0.64	5.46	179.80	11.03	37.19	5.51	372.54	594.37	524.87
GB 15618—1995《土壤安全二级标准》						0.60	350	100	300

试验设计如下：

单因子镉污染：设置土壤添加 EDTA，EDDS 两种螯合剂，浓度分别为 3 $mmol \cdot kg^{-1}$，未添加螯合剂对照三个水平与 Cd 浓度 0，20，40，80，120 $mg \cdot kg^{-1}$ 5 个水平交互配合，共 15 个处理，每个处理重复 3 次，随机区组排列。

镉复合污染：设置土壤添加 EDTA，EDDS 两种螯合剂浓度分别为 3 $mmol \cdot kg^{-1}$，未添加螯合剂对照三个水平，取两种 Cd、Cu 和 Cd、Cu、Zn、Pb 复合污染原污土作为供试土壤，交互配合，共 6 个处理，每个处理重复 3 次，随机区组排列。未添加其他任何形态 Cd。

（1）单因子镉污染土壤，外源螯合剂对龙葵富集重金属 Cd 的影响

单因子镉污染土壤外源添加不同螯合剂处理下，相同 Cd 投加浓度时，植物地上、下部的 Cd 含量、富集系数表现为 EDTA>EDDS>对照，添加 EDTA 的植株地上部带走 Cd 量为最高；随着 Cd 投加浓度的增大，相同螯合剂处理下的植株地上、下部 Cd 含量及地上部带走 Cd 量均为增大趋势，但富集系数呈下降趋势（表 6-4，图 6-3，图 6-4）。外源添加不同螯合剂下，同一 Cd 投加浓度时，土壤有效态 Cd 含量分别表现为 EDTA>EDDS>对照；相同螯合剂下，土壤有效态 Cd 含量随着 Cd 投加浓度的增加而增加，且与地上部 Cd 含量呈极显著正相关（表 6-5）。

不同螯合剂处理的地上部生物量为对照>EDTA>EDDS；而随着 Cd 投加浓度

的增大，相同螯合剂处理的植株地上部生物量均呈先增大后减小趋势，当 Cd 浓度大于 40 mg•kg-1 时，龙葵的生长均开始受到抑制（图 6-5）。

表 6-4 螯合剂对龙葵富集重金属 Cd 的影响

代号	螯合剂	Cd 投加浓度/($mg \cdot kg^{-1}$)	地上部含量/($mg \cdot kg^{-1}$)	地下部含量/($mg \cdot kg^{-1}$)	地上部富集系数	地下部富集系数	地上部带走 Cd 量/($g \cdot hm^{-2}$)
1		0	5.45±0.29eB	3.49±0.55eB	90.83	58.17	19.75
2		20	30.75±0.23dC	60.35±0.81dC	1.53	3.01	141.21
3	对照	40	36.21±0.37cC	72.57±0.92cC	0.90	1.81	110.36
4		80	42.19±0.47bC	109.96±1.17bC	0.53	1.37	124.96
5		120	54.82±0.58aC	122.04±0.71aC	0.46	1.02	155.38
6		0	6.82±0.15eA	4.09±0.14eA	113.70	68.22	24.07
7		20	39.31±0.22dA	78.45±0.49dA	1.96	3.91	162.99
8	EDTA	40	48.95±0.62cA	99.52±0.47cA	1.22	2.48	148.26
9		80	53.41±0.27bA	141.67±0.40bA	0.67	1.77	157.85
10		120	68.26±0.17aA	152.50±0.20aA	0.57	1.27	185.65
11		0	6.80±0.20eA	3.90±0.12eA	113.28	64.94	22.86
12		20	38.54±0.50dB	76.05±0.44dB	1.92	3.79	155.53
13	EDDS	40	47.12±0.23cB	94.81±0.50cB	1.18	2.37	140.75
14		80	51.72±0.13bB	136.73±0.16bB	0.65	1.71	149.56
15		120	64.71±0.06aB	147.38±0.37aB	0.54	1.23	166.31

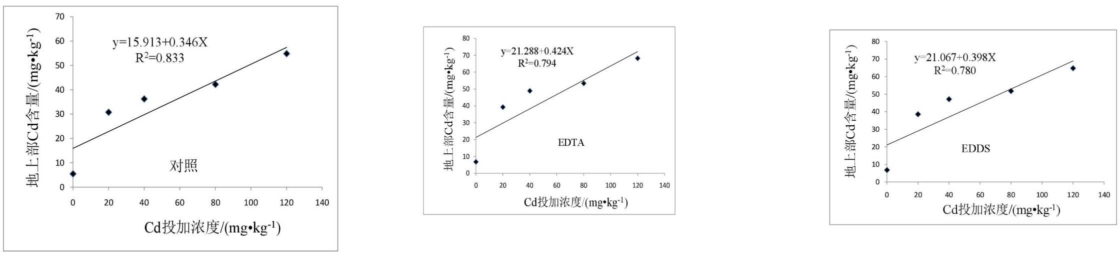


图 6-3 不同螯合剂下龙葵地上部 Cd 含量与 Cd 投加浓度的关系

Fig.6-3 The relationship between Cd content of overgound part in *Solanum nigrum* L. and Cd concentrations on different chelating agents

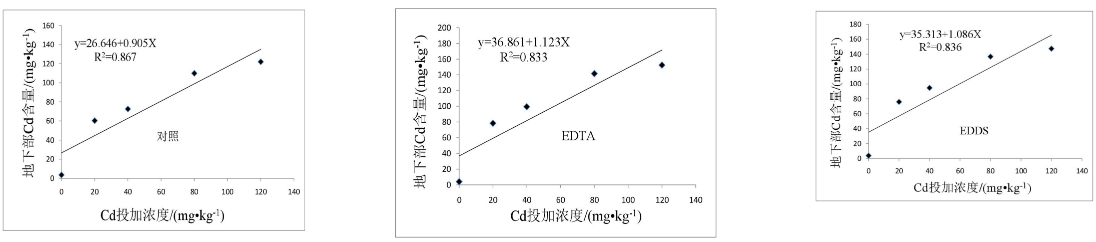


图 6-4 不同螯合剂下龙葵地下部 Cd 含量与 Cd 投加浓度的关系

Fig.6-4 The relationship between Cd content of undergound part in *Solanum nigrum* L. and Cd concentrations on different chelating agents

表 6-5 螯合剂对土壤有效态 Cd 含量的影响　mg•kg-1
Table 5-5 Effects of soil available Cd with chelating agents　mg•kg-1

Cd 处理		螯合剂		
代号	投加浓度	对照	EDTA	EDDS
1	0	0.01eB	0.02eA	0.01eB
2	20	8.28±0.42dC	15.12±0.66dA	12.58±0.52dB
3	40	12.67±0.04cC	19.04±0.27cA	16.52±0.19cB
4	80	20.79±0.01bC	26.01±0.61bA	23.13±0.68bB
5	120	23.83±0.80aC	31.53±0.39aA	27.75±0.56aB

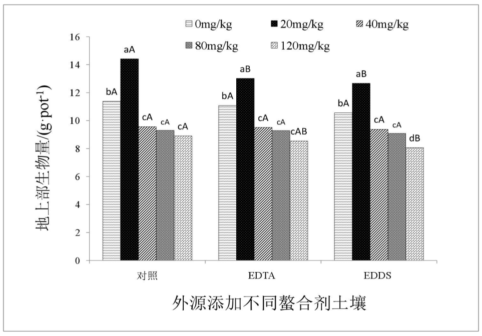


图 6-5 不同螯合剂下龙葵地上部生物量随 Cd 投加浓度的变化
Fig5-5 The overground biomass of *Solanum nigrum* L. with the increase of Cd concentrations on different chelating agents

（2）复合污染土壤，外源螯合剂对龙葵富集重金属 Cd 的影响

原位 Cd 复合污染土壤外源添加不同螯合剂处理下，植株地上、下部 Cd 含量、富集系数、土壤有效态 Cd 量以及地上部带走 Cd 量的效果均表现为 EDTA>EDDS>对照；而地上部生物量则表现为对照>EDDS>EDTA（表 6-6，表 6-7，图 6-6）。

表 6-6 原污土添加螯合剂对龙葵富集重金属 Cd 和土壤有效态 Cd 的影响
Table 5-6 Effects in *Solanum nigrum* L. enrichment Cd and available Cd in chelating agents on situ soils

处理		地上部含量/(mg·kg-1)	地下部含量/(mg·kg-1)	地上部富集系数	地下部富集系数	地上部带走 Cd 量/(g·hm-2)	土壤有效态 Cd 含量/(mg·kg-1)
原污土 1	CK	29.34±0.33c	17.71±0.18b	10.15	6.13	44.38	0.91±0.04b
	EDTA	33.61±0.16a	19.50±0.18a	11.63	6.75	48.07	1.03±0.02a
	EDDS	32.17±1.01b	18.91±0.65b	11.13	6.54	46.61	1.00±0.03a
原污	CK	28.55±0.59c	19.43±0.04b	5.18	3.53	42.55	1.39±0.02c

土 2	EDTA	32.45±0.62a	20.43±0.29a	5.89	3.71	46.03	1.66±0.03a
	EDDS	30.56±0.35b	19.78±0.35b	5.55	3.59	43.99	1.51±0.03b

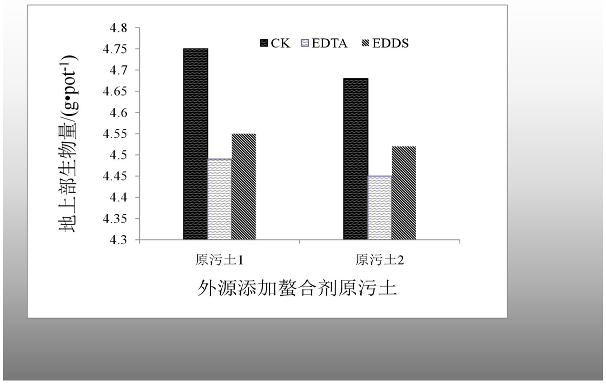


图 6-6 原污土不同螯合剂下龙葵地上部生物量变化
Fig 5-6 The overground biomass of *Solanum nigrum* L. with the increase of Cd concentrations in different chelating agents on situ pollution soils

表 6-7 土壤有效态 Cd 含量（x）与龙葵地上部 Cd 含量（y）的相关性分析
Table 5-7 Analysis of the relationship between soil effective state Cd content and Cd content in shoots of *Solanum nigrum* L.

处理		回归方程	R 皮尔逊相关系数	P 双尾显著性检验
质地	粘土	Y=13.254+3.045X	0.936	0.019*
	壤土	Y=9.900+1.829X	0.963	0.009**
	砂土	Y=7.405+2.818X	0.928	0.023*
碳氮比	15:1	Y=6.952+2.472X	0.967	0.007**
	25:1	Y=7.980+2.791X	0.984	0.002**
	35:1	Y=12.323+2.573X	0.952	0.013*
有机质	2%	Y=10.132+1.795X	0.960	0.010**
	4%	Y=10.604+1.738X	0.950	0.013*
	6%	Y=10.033+1.864X	0.950	0.013*
螯合剂	对照	Y=9.900+1.829X	0.963	0.009**
	EDTA	Y=8.774+1.885X	0.989	0.001**
	EDDS	Y=9.768+2.001X	0.984	0.002**

注：**表示相关系数假设检验极显著相关（P<0.01），*表示显著相关（P<0.05）。

6.1.2 有机酸对重金属污染修复的影响

水杨酸和半胱氨酸试验分别设 6 个浓度处理，并设一组对照，每个处理重

复 3 次，各处理均添加 Cd，Zn，Pb（分别以 $CdCl_2·5/2H_20$, $ZnCl_2$, $PbCl_2$ 固体粉末形式加入）使其添加量浓度分别为 5、500、500 mg·kg^{-1} 土(以 Cd^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+} 计)。设 C 为重金属的基础处理浓度，根据重金属与有机酸反应的摩尔比来设置有机酸的添加浓度和添加量。水杨酸与 Cd，Zn，Pb 反应的摩尔比为 12 或 14，则设置水杨酸的添加浓度为 1/4C、1/2C、C、2C、4C、8C，即添加量为 0.35、0.70、1.40、2.79、5.58、11.16 g·kg^{-1} 土；半胱氨酸与 Cd，Zn，Pb 反应的摩尔比为 1 2，则设置半胱氨酸的添加浓度为 1/4C、1/2C、C、2C、4C、6C，即添加量为 0.31、0.61、1.22、2.45、4.90、7.35 g·kg^{-1} 土；称取过 2.5~筛风干土 2.50 kg，同时加入 1.2 g (NH4)2HPO4 作底肥，与上述设置添加的重金属和有机酸充分混匀后，装入塑料盆，在 60%田间持水量下平衡一个月后播种，出苗后每盆定苗 6 株，油菜生长期间用去离子水浇灌，50d 后收获取样。植物样品取地上部分烘干粉碎备用。同时将盆栽土壤混匀取样，土样经风干后磨碎，过筛备用。

试验结果如下：

（1）水杨酸和半胱氨酸的施用在一定范围内可增加 Cd、Zn、Pb 的活性

从表 6-8 可以看出，土壤中添加水杨酸后，有效态 Cd 含量均高于对照，当水杨酸的添加量<1.40 g·kg^{-1} 和>2.79 g·kg^{-1} 时，有效态 Cd 含量的增加量随添加量的增加逐渐降低，但仍高于对照；有效态 Zn 的含量随着水杨酸添加量的增加，总体上呈现先降低后增加的变化趋势，在水杨酸添加量<1.40 g·kg^{-1} 时，土壤中有效态 Zn 的含量随添加量的增加逐渐降低，在添加量为 1.40 g·kg^{-1} 时，有效态 Zn 含量与对照相比降低了 65.06%，而添加量在 1.40~11.16 g·kg^{-1} 时，水杨酸却促进了土壤中 Zn 的活化；有效态 Pb 含量总体上呈现随水杨酸添加量的增加而增加的变化趋势，水杨酸添加量与土壤中有效态 Pb 含量呈显著正相关，相关系数 r 为 0.910，表明施用水杨酸可显著促进土壤中 Pb 的活化。

半胱氨酸不同程度上促进了土壤中 Cd 的活化，有效态 Cd 含量与对照相比均有所增加，当添加量为 0.31g·kg^{-1} 时，半胱氨酸对 Cd 的活化效果最好，有效态 Cd 含量与对照相比提高了 2 倍多；当半胱氨酸添加量分别为 0.31、4.90、7.35 g·kg^{-1} 时，显著地促进了土壤中有效态 Zn 的活化，与对照相比分别增加了 32.72% 、44.33%、22.82%，而半胱氨酸添加量为 0.61 g·kg^{-1} 时，土壤中有效态 Zn 含量显著下降($P<0.05$)，与对照相比降低了 29.60% ；半胱氨酸加入到土壤中

后，总体上可以说促进了 Pb 的活化，但处理间差异不显著。

表 6-8 不同有机酸对土壤中有效态重金属含量的影响

Table 5-8 Effect of different organic acids on available heavy metals in

水杨酸添加量 Added content of salicylic acid/$g\cdot kg^{-1}$	土壤有效态重金属含量 Available heavy metals/$mg\cdot kg^{-1}$			半胱氨酸添加量 Added content of cysteine/$g\cdot kg^{-1}$	土壤有效态重金属含量 Available heavy metals/$mg\cdot kg^{-1}$		
	Cd	Zn	Pb		Cd	Zn	Pb
0.00	1.01^{b}	7.67^{b}	6.78^{c}	0.00	1.01^{b}	7.67^{c}	6.78^{ab}
0.35	3.11^{a}	4.96^{bc}	6.94^{c}	0.31	3.56^{a}	10.18^{ab}	7.47^{ab}
0.70	1.42^{b}	4.46^{bc}	7.68^{c}	0.61	1.88^{ab}	5.40^{d}	7.03^{ab}
1.40	1.27^{b}	2.68^{c}	12.62^{b}	1.22	1.32^{b}	7.16^{c}	9.18^{a}
2.79	4.02^{a}	8.92^{ab}	5.99^{c}	2.45	1.10^{b}	7.32^{c}	7.43^{ab}
5.58	1.78^{b}	8.58^{ab}	13.59^{b}	4.90	2.18^{ab}	11.07^{a}	7.91^{a}
11.16	1.69^{b}	12.88^{a}	22.84^{a}	7.35	1.88^{ab}	9.42^{b}	5.24^{b}

注：数字上标字母相同表示处理间在 5%水平上差异不显著，下同。

Note: Values with same letters in the same column represent no significant differences among treatments. The same below.

（2）施加水杨酸和半胱氨酸后，油菜地上部对 Cd、Zn、Pb 的吸收均得到了不同程度的提高（表 6-9）。Cd 的在添加量为 0.35 g ·kg-1 和 2.79 g·kg-1 时，油菜中 Cd 含量与对照相比分别提高了 1.78 倍和 1.65 倍；油菜地上部 Zn 随水杨酸添加量的增加总体上呈现先降低后增加的变化趋势，而 Pb 含量随水杨酸添加量的增加呈现先增加后降低的变化趋势。施加半胱氨酸对油菜地上部 Cd 的富集有不同程度的促进作用，随着半胱氨酸添加量的增加呈现先增加后降低的变化趋势，但都高于对照。半胱氨酸施用后，对油菜地上部 Zn 的吸收有明显的促进作用。各处理油菜地上部 Pb 含量随半胧氨酸添加量的增加没有明显的规律性。

表 6-9 不同有机酸对油菜地上部吸收重金属的影响

Table5-9 Effect of different organic acids on content of heavy metals in shoot of rape

水杨酸添加量 Added content of salicylic acid /$g\cdot kg^{-1}$	地上部重金属含量 Contents of heavy metals in shoot /$mg\cdot kg^{-1}$			半胱氨酸添加量 Added content of cysteine/$g\cdot kg^{-1}$	地上部重金属含量 Contents of heavy metals in shoot/$mg\cdot kg^{-1}$		
	Cd	Zn	Pb		Cd	Zn	Pb
0.00	7.24^{b}	153.22^{ab}	10.96^{a}	0.00	7.24^{b}	153.22^{b}	10.96^{b}
0.35	20.10^{a}	232.20^{a}	12.23^{a}	0.31	7.77^{b}	240.87^{ab}	6.52^{b}
0.70	15.67^{ab}	193.94^{ab}	14.87^{a}	0.61	9.08^{b}	233.68^{ab}	13.95^{b}
1.40	12.12^{ab}	107.08^{b}	21.31^{a}	1.22	12.34^{ab}	236.75^{ab}	27.42^{a}
2.79	19.21^{a}	198.87^{ab}	23.05^{a}	2.45	23.41^{a}	239.75^{ab}	11.79^{b}
5.58	17.41^{ab}	207.85^{a}	18.98^{a}	4.90	18.31^{ab}	268.42^{a}	21.70^{ab}
11.16	9.38^{b}	212.89^{a}	18.56^{a}	7.35	13.84^{ab}	202.23^{ab}	11.09^{b}

由表 6-10 可知，有机酸施用对油菜地上部影响较大。在添加水杨酸的处理中，当水杨酸添加量<1.40 $g\cdot kg^{-1}$ 时，油菜地上部干重与对照相比无明显差异，而当水杨酸添加量>2.79 $g\cdot kg^{-1}$ 时，地上部干重与对照相比，有了显著的降低($P<0.05$)。施用半胱氨酸后，当添加量<0.61 $g\cdot kg^{-1}$ 时，对地上部的干重影响不明显，当添加量>1.22 $g\cdot kg^{-1}$ 时，对地上部干重的影响达到了极显著性差异(($P<0.01$) 。

综上所述，水杨酸和半胱氨酸在一定的添加浓度范围内，缓解了重金属对油菜地上部的毒害，但浓度较高时，使油菜生物量显著下降。在一定程度上，水杨酸不但可以促进土壤中Cd的活化，还可以提高油菜地上部对Cd的吸收，两者呈显著正相关。当水杨酸与土壤中Zn的摩尔比大于1时，能有效的促进上壤中Zn的活化。土壤中有效态Pb含量则与水杨酸添加量呈显著正相关，同时水杨酸也提高了油菜地上部对Zn、Pb的吸收；随半胱氨酸添加量的增加，土壤中有效态Cd，Zn，Pb含量与油菜地上部重金属含量均有所提高，在摩尔比半胱氨酸/Pb=1时，半胱氨酸不但促进了土壤中Pb的活化，同时也提高了油菜地上部对Pb的吸收。

表 6-10 不同有机酸对油菜地上部生物量（干重）的影响

Table 5-10 Effect of different organic acids on biomass (dry weight) of rape

水杨酸添加量 Added content of salicylic acid/g·kg^{-1}	地上部干重 Shoot dry weight /g·株$^{-1}$	半胱氨酸添加量 Added content of cysteine/g·kg^{-1}	地上部干重 Shoot dry weight/g·株$^{-1}$
0.00	1.402±0.217^{a}	0.00	1.402±0.217^{a}
0.35	1.095±0.194^{ab}	0.31	1.069±0.232^{ab}
0.70	1.240±0.161^{ab}	0.61	1.156±0.009^{ab}
1.40	1.173±0.353^{ab}	1.22	0.725±0.075^{bc}
2.79	1.027±0.060^{b}	2.45	0.411±0.006^{c}
5.58	0.832±0.244^{b}	4.90	0.863±0.011^{b}
11.16	0.544±0.255^{b}	7.35	0.270±0.002^{c}

6.1.3 矿物材料修复重金属污染土壤的研究

以钠基膨润土、膨润土、沸石、硅藻土等4种矿物材料为试材，潮褐土添加外源水溶性Cd化合物模拟土壤Cd污染，油菜为指示植物进行了盆栽试验。作为原位化学固定修复剂的优选研究对象，对矿物材料采用单因素处理、完全试验设计方案，每种矿物材料（基本性质见表6-11）设6个处理水平，根据本课题组多年的研究结果，每个处理的添加量分别为0、10、20、30、40、50 g/kg土，每个处理设3次重复。同时，采用人工模拟土壤Cd污染的方法，加入土壤Cd的量为5 mg/kg土。采用上、下口内径分别为18 cm、13 cm，高17 cm的塑料桶作培养钵，每盆装入过3 mm筛的风干土215 kg；土壤重金属Cd以$CdCl_2·2.5H_2O$溶液喷洒于土中，充分搅拌，使土壤中Cd的含量为5 mg/kg；同时施入112 g的$(NH_4)2HPO4(N:BP_2O_5$为18:46)作底肥；按处理量，加入土壤混合均匀装盆。放置温室平衡

表 6-11 供试矿物的基本性质

矿物名称 Name of minerals	pH	碱解 N / (mg·kg^{-1}) Available N	速效 P / (mg·kg^{-1}) Available P	全 Cd / (mg·kg^{-1}) Total Cd
钠基膨润土	9.2	0.36	2.87	0.09
膨润土	8.7	0.58	3.45	0.19
沸石	8.5	0.41	3.23	0.22
硅藻土	8.6	0.08	1.02	0.05

一个月后播种油菜，每盆定苗 6 株，生长 50 d 后收获，取其可食部分(地上部)作为植物样品，同时各取 50 g 土作为土壤样品，用于测试分析。土壤有效态重金属的测定采用 0.1 mol/L 的 HCl 浸提法。

6.1.3.1 矿物材料对土壤有效态 Cd 含量的影响

4 种矿物材料的添加均使土壤有效态 Cd 的含量发生显著性变化（表 6-12）。钠基膨润土、膨润土、沸石处理降低了土壤有效态 Cd 的含量，直接反映它们固定修复土壤 Cd 污染的效果。但对于硅藻土处理来说，土壤有效态 Cd 含量的变化不能完全反映它对土壤 Cd 污染的修复作用效果。

表 6-12 不同矿物材料处理条件下土壤有效态 Cd 含量 mg/kg

材料 Materials	不同材料添加量/($g \cdot kg^{-1}$) Added contents of different materials					
	0	10	20	30	40	50
钠基膨润土	2.57 c	2.19 b	2.02 a	2.21 b	2.15 b	2.17 b
膨润土	2.57 c	2.23 b	2.13 b	1.86 a	1.97 a	2.18 b
沸石	2.57 d	2.48 cd	2.42 c	2.03 b	2.15 b	1.87 a
硅藻土	2.57 e	1.98 b	2.37 cd	2.52 de	1.74 a	2.34 c

注: 小写字母相同表示处理间在 $P < 0.05$ 显著水准差异不显著, 以下同.

6.1.3.2 矿物材料对土壤 pH 和油菜 Cd 含量的影响

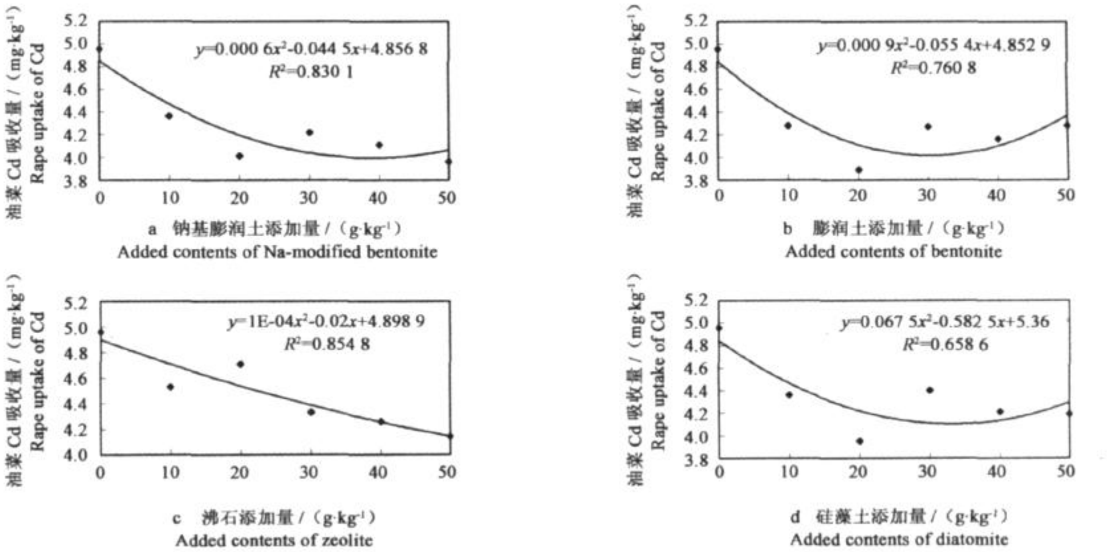
添加 4 种矿物材料均可以提高土壤 pH，降低土壤 Cd 活性，抑制油菜对土壤 Cd 的吸收。添加 4 种矿物材料的处理与对照相比，在不同程度上均显著降低了油菜 Cd 吸收量（表 6-13，表 6-14）。施用量以 30~40 g/kg 为宜，至少可降低油菜 Cd 吸收量的 15%。油菜 Cd 吸收量与钠基膨润土、膨润土和硅藻土的添加量均呈倒抛物线型相关关系,而与沸石的添加量呈负直线关系（图 6-7）。硅藻土与钠基膨润土、膨润土和沸石不同,它不是靠提高土壤阳离子交换量吸附固定土壤 Cd，潜在的二次污染的危险较小，因此，可作为土壤 Cd 污染原位固定修复的优选矿物。

表 6-13 不同矿物材料处理条件下油菜 Cd 含量 mg/kg

材料 Materials	不同材料添加量/($g \cdot kg^{-1}$) Added contents of different materials					
	0	10	20	30	40	50
钠基膨润土	4.96 d	4.36 c	4.01 a	4.22 bc	4.11 ab	3.96 a
膨润土	4.96 c	4.28 b	3.89 a	4.27 b	4.16 b	4.28 b
沸石	4.96 d	4.53 bc	4.71 c	4.33 ab	4.26 a	4.14 a
硅藻土	4.96 d	4.36 bc	3.95 a	4.40 c	4.21 b	4.19 b

表 6-14 不同矿物材料处理土壤的 pH

材料 Materials	不同材料添加量/($g \cdot kg^{-1}$) Added contents of different materials					
	0	10	20	30	40	50
钠基膨润土	8.40 a	8.40 a	8.63 b	8.67 b	8.77 c	8.92 d
膨润土	8.40 a	8.47 b	8.53 b	8.55 b	8.53 b	8.55 b
沸石	8.40 a	8.48 b	8.45 ab	8.50 b	8.57 c	8.50 b
硅藻土	8.40 a	8.48 b	8.53 b	8.50 b	8.62 c	8.60 c



注: $n = 6$, $r_{0.01} = 0.917\ 2$, $r_{0.05} = 0.811\ 4$

图 6-7 油菜 Cd 吸收量与矿物材料添加量的相关曲线

6.2 植物修复技术

印度芥菜(*Brassica juncea*)，品种为 Wild Garden Pangent Mix，种子来自美国俄勒冈州“Wild Garden Seed”农场；紫花苜蓿(*Medicago sativa* L.)，品种为阿尔冈金，购自保定农资科技市场。供试土壤为河北农业大学西校区标本园表层 0~20cm 土壤。土壤基本理化性质见表 6-4。

Cd 单因素五水平设计，即向供试土壤（风干土）中依次添加浓度为 0,5,10,15,20 mg/kg Cd，每个浓度 6 次重复，每个浓度水平下分别设印度芥菜单作、苜蓿单作和印度芥菜/苜蓿间作 3 个处理，分两个时间段收获，第一次收获每个处理和浓度水平下的 3 个重复，剩余下次收获，0 mg/kg 浓度为空白对照，共种植 90 盆。每盆装风干后过 3mm 筛土壤 3kg，重金属 Cd 以 Cd(Ac)2·2H2O 固体粉末形式按各自的处理量加入土壤，同时每盆加入 0.99g 尿素和 1.2 g (NH4)2HPO4 作底肥，均采用分析纯试剂，与土壤一并混匀装盆，在 60%田间持水量下平衡一周。单作印度芥菜留苗 10 株，单作苜蓿留苗 20 株。印度芥菜/苜

蓿间作设置以盆直径为中线，一半种植印度芥菜一半种植苜蓿，印度芥菜留苗 5 株，苜蓿留苗 10 株，以保证与单作印度芥菜和苜蓿具有相同的密度。由于印度芥菜生长速度快，为避免印度芥菜对苜蓿生长造成较大影响，等单作和间作的苜蓿播种 15d 后，再播入印度芥菜种子，每日浇去离子水，用水量根据实际需求确定。第一次收获时印度芥菜处于生长旺盛期，生长期为 45d; 苜蓿处于分枝期，生长期为 60d. 第二次收获时印度芥菜处于结籽期，生长期为 90d; 苜蓿处于盛花期，生长期为 105d. 收获后，将每盆土壤混合均匀，各取 200g 土样带回实验室分析。

6.2.1 Cd 胁迫对印度芥菜和苜蓿 Cd 含量的影响

在土壤 Cd 浓度为 0.37~20.37 mg/kg 范围内，印度芥菜和苜蓿地上部 Cd 含量都随土壤 Cd 含量的升高而升高。相应土壤 Cd 浓度下，结籽期印度芥菜地上部 Cd 含量要高于生长期，结籽期间作使印度芥菜地上部 Cd 含量比单作有所降低。盛花期苜蓿地上部 Cd 含量远低于分枝期，间作能有效降低分枝期和盛花期苜蓿地上部 Cd 含量（表 6-15～ 表 6-18）。印度芥菜有较强的 Cd 转运能力，而苜蓿的 Cd 转运能力要远逊于印度芥菜。印度芥菜和苜蓿间作的种植方式能够降低植物从地下部向地上部运输 Cd 的能力（表 6-19）。

表 6-15Cd 胁迫下印度芥菜地上部 Cd 含量(mg/kg)
Tab.6-15 Cd concentration in Indian Mustard shoots under Cd stress

镉浓度(mg/kg) Cd concentration	生长期单作 Growth period monoculture	结籽期单作 seeds period monoculture	结籽期间作 seeds period intercropping
0.37	1.97±0.09a	未检出	0.06±0.09e
5.37	5.53±0.04b	9.17±1.58c	10.50±0.98d
10.37	8.94±1.61c	19.96±3.77b	19.75±0.77c
15.37	19.38±0.99d	57.44±4.75a	29.51±2.70b
20.37	34.98±1.32e	54.48±4.75a	33.57±1.02a

表 6-16 Cd 胁迫下印度芥菜地下部 Cd 含量(mg/kg)
Tab. 6-16 Cd concentration in Indian Mustard roots under Cd stress

镉浓度(mg/kg) Cd concentration	结籽期单作 seeds period monoculture	结籽期间作 seeds period intercropping
0.37	1.90±0.26d	1.95±0.46e
5.37	14.20±1.90c	17.05±0.55d
10.37	23.55±4.05b	22.00±1.21c
15.37	59.42±4.05a	41.66±0.57b
20.37	64.02±9.24a	51.64±0.69a

表 6-17　Cd 胁迫下苜蓿地上部 Cd 含量

Tab.6-17　Cd concentration in alfalfa shoots under Cd stress

镉浓度(mg/kg) Cd concentration	分枝期 Branching stage(mg/kg)		盛花期 Full-bloom stage(mg/kg)	
	单作 Monoculture	间作 Intercropping	单作 Monoculture	间作 Intercropping
0.37	0.35±0.07 e	0.27±0.05 e	-	-
5.37	6.27±0.25 d	4.62±0.67 d	0.21±0.10 c	0.09±0.18 c
10.37	9.93±0.59 c	8.31±0.52 c	1.03±0.34 b	0.94±0.32 b
15.37	14.21±0.31 b	9.56±0.61 b	1.45±0.35 b	1.41±0.92 b
20.37	17.53±0.50 a	12.94±0.58 a	4.49±0.68 a	2.32±0.50 a

表 6-18 Cd 胁迫下苜蓿地下部 Cd 含量(mg/kg)

Tab.6-18 Cd concentration in alfalfa roots under Cd stress

镉浓度(mg/kg) Cd concentration	盛花期单作 Full-bloom stage monoculture	盛花期间作 Full-bloom stage intercropping
0.37	1.03±0.11e	1.41±0.37e
5.37	7.24±1.89d	9.66±1.15d
10.37	9.96±1.95c	14.90±1.53c
15.37	14.60±2.94b	20.05±4.28b
20.37	33.66±4.50a	35.48±5.24a

表 6-19 镉胁迫下的印度芥菜和苜蓿 Cd 转运系数

Tab. 6-19　The Cd translation coefficient of Indian Mustard and alfalfa under Cd press

镉浓度(mg/kg)	印度芥菜 Indian Mustard		苜蓿 alfalfa	
Cd concentration	单作 monoculture	间作 intercropping	单作 monoculture	间作 intercropping
0.37	-	0.03	-	-
5.37	0.65	0.62	0.03	0.01
10.37	0.85	0.90	0.10	0.06
15.37	0.97	0.71	0.10	0.07
20.37	0.85	0.65	0.13	0.07

6.2.2 印度芥菜-苜蓿间作对土壤 Cd 的净化效果

随着生长期的延长，印度芥菜的土壤重金属 Cd 净化能力会有大幅度的提高。由结籽期单作和与苜蓿间作的印度芥菜的土壤 Cd 净化率分析还可知，在低浓度土壤 Cd（0.37~5.37mg/kg）时，与苜蓿间作的种植方式提高了印度芥菜对土壤 Cd 的净化效果，而在高浓度土壤 Cd（10.37~20.37mg/kg）时，与苜蓿间作的种植方式又使印度芥菜对土壤 Cd 的净化效果降低（表 6-20）。

分枝期苜蓿在较低的土壤 Cd 含量下就容易使其地上部 Cd 含量超标，而盛花期则较高的土壤 Cd 含量才使其地上部 Cd 含量超标。分枝期单作苜蓿和分枝期间作苜蓿地上部 Cd 含量与土壤 Cd 含量呈线性正相关；盛花期单作苜蓿和盛

花期间作苜蓿地上部 Cd 含量与土壤 Cd 含量呈乘幂函数曲线正相关（表 6-21）。

表 6-20 印度芥菜不同时期土壤净化率（%）
Tab. 6-20The Cd soil purification rate of Indian Mustard in different growth stages

土壤 Cd 含量(mg/kg) Contents of Cd in soils	生长期单作 Growth period monoculture	结籽期单作 seeds period monoculture	结籽期间作* seeds period intercropping
0.37	0.21	0	0.05
5.37	0.04	0.59	0.63
10.37	0.04	0.67	0.59
15.37	0.05	1.39	0.68
20.37	0.06	0.78	0.59

注：标＊数据为加倍后折算数据

表 6-21 苜蓿地上部 Cd 含量与土壤 Cd 含量的相关模型
Tab. 6-21 Regression equation between contents of Cd in alfalfa above-ground and contents of Cd in the soils

自变量 Independent variables	回归方程 Regression equations:	R 相关系数 Correlation coefficients
分枝期单作苜蓿	$y = 0.9043x$	0.991**
分枝期间作苜蓿	$y = 0.6622x$	0.979**
盛花期单作苜蓿	$y = 0.0057x^{2.1486}$	0.981**
盛花期间作苜蓿	$y =0.002x^{2.416}$	0.970**

$n=5, R_{0.05}=0.811, R_{0.01}=0.917$

6.2.3 苜蓿中重金属 Cd 的饲用安全评估

为保证生产出的苜蓿重金属 Cd 含量符合饲料卫生限定标准，分枝期单作和间作的苜蓿土壤重金属 Cd 阈值应该在 0.37~5.37 mg/kg 之间，盛花期单作和间作的苜蓿土壤重金属 Cd 阈值应该在 5.37~10.37 mg/kg 之间。苜蓿地上部 Cd 积累量与土壤中重金属 Cd 总量有极显著的正相关，以饲料卫生限定标准重金属 Cd 限值含量评估得苜蓿产地土壤健康风险基准为：分枝期单作苜蓿、分枝期间作苜蓿、盛花期单作苜蓿和盛花期间作苜蓿所对应的土壤 Cd 阈值分别为 0.55、0.76、8.02 和 9.83 mg/kg。

在低浓度 Cd 污染土壤上，晚收和间作既能有效提高印度芥菜的修复效果又可以极大降低苜蓿地上部 Cd 含量，此时生产的苜蓿 Cd 含量也没有超标的风险。这种种植方式具有投入低、效果好、易操作等优点，使土壤修复与农业生产并进。

6.3 农业生态修复技术

供试土壤取自河北农业大学西校区标本园壤质潮褐土、保定市郊的砂土和粘

土，原污土取自保定市郊唐河附近，土壤为壤质潮褐土，取土深度 0~20 cm。供试耕层土壤基本理化性质和总 Cd 含量如表 6-2 所示，原污土基本理化性质和全量重金属含量如表 6-3 所示。龙葵（*Solanum nigrum* L.），种子来源于中国医科院药用植物研究所。采用尿素（含 N 46%），过磷酸钙（含 P_2O_5 12%），硫酸钾（含 K 51.5%）作底肥。试验设计如下：

土壤质地与镉投加浓度对龙葵富集镉的影响盆栽试验：设置粘土、壤土、砂土三种质地类型与 Cd 浓度 0，20，40，80，120 mg•kg^{-1} 5 个水平交互配合，共 15 个处理，每个处理重复 3 次，随机区组排列，Cd 投加形态为 $CdCl_2{\cdot}2.5H_2O$（分析纯）。每盆装土 2.5 kg，每盆肥料用量为：$N{:}P_2O_5{:}K_2O$=0.15:0.10:0.075 g•kg^{-1} 土作基肥，重金属 Cd、肥料与土充分混匀后装盆，平衡数天。龙葵种子于 2013 年 4 月 21 日在未受污染的腐质土中播种育苗，一周后，挑选生长到 2~3 片小叶并长势整齐健壮的幼苗移栽，每盆 4 株，定时浇自来水（水中未检测出 Cd），2013 年 7 月 24 日收获。

土壤碳氮比和与有机质镉投加浓度对龙葵富集镉的影响盆栽试验：设置 15:1，25:1，35:1 三种碳氮比水平与 Cd 浓度 0，20，40，80，120 mg•kg^{-1} 5 个水平交互配合，共 15 个处理，每个处理重复 3 次，随机区组排列。土壤碳氮比采用 C6H12O6（分析纯）调节。另设置添加 2%，4%，6%三种有机质含量与 Cd 浓度 0，20，40，80，120 mg•kg^{-1} 5 个水平交互配合，共 15 个处理，每个处理重复 3 次，随机区组排列。供试土壤为壤土，土壤有机质含量采用风化煤（有机质含量 21.10%）来调节。

6.3.1 土壤质地对龙葵富集重金属 Cd 的影响

由表 6-22、图 6-8、图 6-9 可看出，在相同 Cd 投加浓度时，龙葵地上、下部 Cd 含量、富集系数表现为砂土>粘土>壤土，但植株地上部带走 Cd 量以壤土最高；相同土壤质地下，随着外源投加 Cd 浓度增加，植株地上、下部 Cd 含量及地上部带走 Cd 量在粘土、砂土处理下呈先增后降趋势，壤土呈增加趋势，但富集系数呈下降趋势。

土壤质地不同而 Cd 投加浓度相同时，土壤有效态 Cd 含量大小分别为砂土>壤土>粘土；同一质地下，随着外源添加 Cd 含量增加，土壤有效态 Cd 含量相应增加，且土壤有效态 Cd 含量与地上部 Cd 含量呈显著和极显著正相关（表 6-23）。

表 6-22 土壤质地对龙葵富集重金属 Cd 的影响

Tab. 6-22 Effects on soil textures of Cd enrichment in *Solanum nigrum* L.

代号	质地	Cd 投加浓度/ ($mg\cdot kg^{-1}$)	地上部含量/ ($mg\cdot kg^{-1}$)	地下部含量/ ($mg\cdot kg^{-1}$)	地上部富集系数	地下部富集系数	地上部带走 Cd 量/ （$g\cdot hm^{-2}$）
1	粘土	0	4.33±0.1eC	1.22±0.02eC	60.14	16.94	7.13
2		20	37.18±0.65dB	69.7±1.1dB	1.85	3.47	61.45
3		40	43.12±0.5cB	86.07±0.10cB	1.08	2.15	70.04
4		80	68.68±0.23aB	140.67±0.28aB	0.86	1.76	88.15
5		120	65.98±1.36bB	132.02±0.96bB	0.55	1.10	73.75
6	壤土	0	5.45±0.29eB	3.49±0.55eB	90.83	58.17	19.75
7		20	30.75±0.23dC	60.35±0.81dC	1.53	3.01	141.21
8		40	36.21±0.37cC	72.57±0.92cC	0.90	1.81	110.36
9		80	42.19±0.47bC	109.96±1.17bC	0.53	1.37	124.96
10		120	54.82±0.58aC	122.04±0.71aC	0.46	1.02	155.38
11	砂土	0	7.68±0.28eA	5.36±0.2eA	142.22	99.26	11.96
12		20	39.89±0.56dA	73.2±1.05dA	1.99	3.65	55.26
13		40	50.6±0.86cA	97.5±0.72cA	1.26	2.43	64.78
14		80	94.89±0.53aA	169.59±1.14aA	1.19	2.12	108.79
15		120	81.02±0.70bA	150.32±0.98bA	0.67	1.25	82.57

注：不同小写字母表示同一土壤质地下不同 Cd 添加浓度处理间在 5%水平差异显著，不同大写字母表示同一 Cd 添加浓度下不同土壤质地间在 5%水平差异显著。下同。

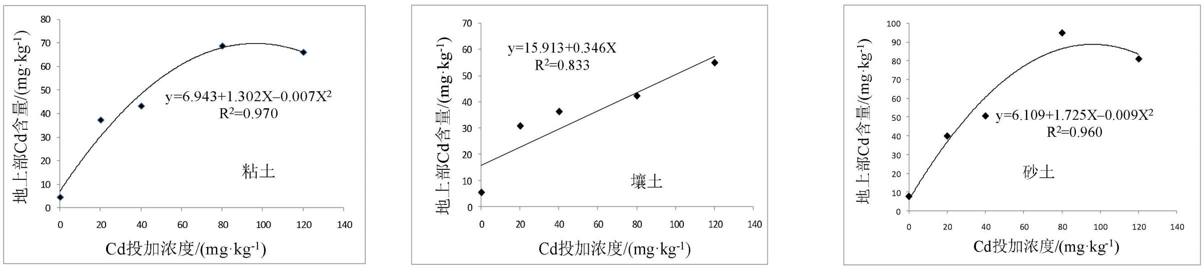


图 6-8 不同土壤质地下龙葵地上部重金属 Cd 含量与 Cd 投加浓度的关系

Fig.6-8 Relationship between Cd content of overground part in *Solanum nigrum* L. and Cd concentrations on different soil textures

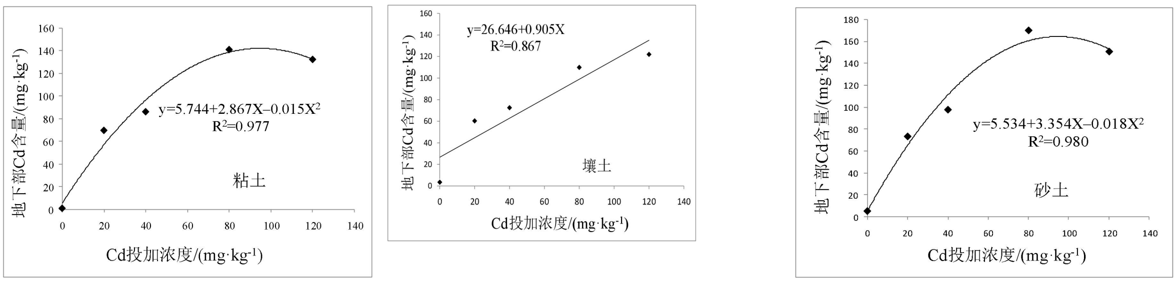


图 6-9 不同土壤质地下龙葵地下部重金属 Cd 含量与 Cd 投加浓度的关系

Fig.6-9 Relationship between Cd content of underound part in *Solanum nigrum* L. and Cd concentrations on different soil textures

三种质地土壤下，相同 Cd 浓度处理的地上部生物量为壤土>粘土>砂土；而同一质地不同 Cd 浓度条件下，随着 Cd 投加浓度的增大，砂土植物地上部生物量逐渐减少，粘土、壤土植株地上部生物量呈现先增大后减小趋势，当 Cd 投加浓度

大于 20~40 mg•kg-1 时，对龙葵生长产生一定毒害作用（图 6-10）。

表 6-23 土壤质地对土壤有效态 Cd 含量的影响 $mg \cdot kg^{-1}$
Table5-23 Effects of soil aviailable Cd on soil textures $mg \cdot kg^{-1}$

Cd 处理		质地		
代号	投加浓度	粘土	壤土	砂土
1	0	0.01e	0.01e	0.03e
2	20	6.90±0.10dC	8.28±0.42dB	10.76±0.09dA
3	40	7.55±0.14cC	12.67±0.04cB	21.12±0.22cA
4	80	15.05±0.04bC	20.79±0.01bB	24.30±0.05bA
5	120	20.74±0.2aC	23.83±0.8aB	27.90±0.08aA

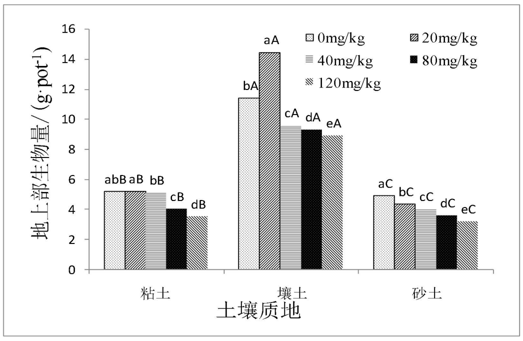


图 6-10 不同土壤质地下龙葵地上部生物量随 Cd 投加浓度的变化
Fig. 6-10The overground biomass of *Solanum nigrum* L. with the increase of Cd concentrations on different soil textures

6.3.2 不同碳氮比对龙葵富集重金属 Cd 的影响

不同土壤碳氮比下，相同 Cd 投加浓度时，龙葵地上、下部 Cd 含量、富集系数表现为 25:1>35:1>15:1，地上部带走 Cd 量以碳氮比 25:1 最高；相同碳氮比下，随着外源投加 Cd 浓度增加，三种碳氮比处理的植株地上、下部 Cd 含量及地上部带走 Cd 量均呈增加趋势，但富集系数呈下降趋势（表 6-24）。

土壤碳氮比不同而 Cd 投加浓度相同时，土壤有效态 Cd 含量大小分别为 25:1>35:1>15:1；同一碳氮比下，随着外源投加 Cd 浓度增加，土壤有效态 Cd 含量相应增加（表 6-25），且土壤有效态 Cd 含量与地上部和地下部 Cd 含量呈显著和极显著正相关（图 6-11，图 6-12）。

三种碳氮比土壤下，相同 Cd 浓度处理的地上部生物量为 15:1>25:1>35:1；同一碳氮比条件下，随着 Cd 投加浓度的增大，植株地上部生物量均逐渐减少，Cd 投加浓度大于 20 mg•kg-1 时，龙葵生长受到抑制（图 6-13）。

表 6-24 土壤碳氮比对龙葵富集重金属 Cd 的影响

Tab.6-24. Effects on soil C/N of Cd enrichment in *Solanum nigrum* L.

代号	碳氮比	Cd 投加浓度/ (mg·kg⁻¹)	地上部含量/ (mg·kg⁻¹)	地下部含量/ (mg·kg⁻¹)	地上部富集系数	地下部富集系数	地上部带走 Cd 量/ （g·hm⁻²）
1		0	5.62±0.13eB	2.25±0.21eB	93.67	37.50	20.05
2		20	32.26±0.06dC	74.36±0.67dA	1.61	3.71	95.55
3	15:1	40	41.16±0.61cB	77.25±1.2cC	1.03	1.93	116.66
4		80	50.99±0.92bC	116.82±1.0bB	0.64	1.46	124.06
5		120	73.56±0.43aB	124.82±0.58aC	0.61	1.04	176.40
6		0	6.71±0.14eA	3.02±0.01eA	111.83	50.33	19.60
7		20	44.4±0.62dA	48.24±0.99dB	2.21	2.40	120.62
8	25:1	40	51.98±0.04cA	114.04±0.98cA	1.30	2.85	135.74
9		80	64.06±0.14bA	126.43±1.40bA	0.80	1.58	155.56
10		120	82.91±0.59aA	140.68±0.72aA	0.69	1.17	194.86
11		0	6.61±0.36eA	3.48±0.46eA	110.17	58.00	13.45
12		20	42.84±0.08dB	46.94±1.42dB	2.14	2.34	79.15
13	35:1	40	50.95±2.33cA	82.61±1.70cB	1.27	2.06	90.95
14		80	59.8±1.26bB	117.77±0.26bB	0.75	1.47	99.03
15		120	82.35±0.56aA	134.82±0.41aB	0.69	1.12	110.41

表 6-25 土壤碳氮比对土壤有效态 Cd 含量的影响 mg•kg⁻¹

Tab.6-25. Effects of soil available Cd on soil C/N mg•kg⁻¹

Cd 处理		碳氮比		
代号	投加浓度	15:1	25:1	35:1
1	0	0.01e	0.02e	0.02e
2	20	8.54±0.02dB	11.21±0.02dA	7.56±0.05dC
3	40	14.27±0.01cC	16.66±0.21cA	16.04±0.03cB
4	80	21.56±0.25bB	22.39±0.06bA	22.02±0.32bAB
5	120	23.92±0.03aC	25.02±0.13aA	24.68±0.02aB

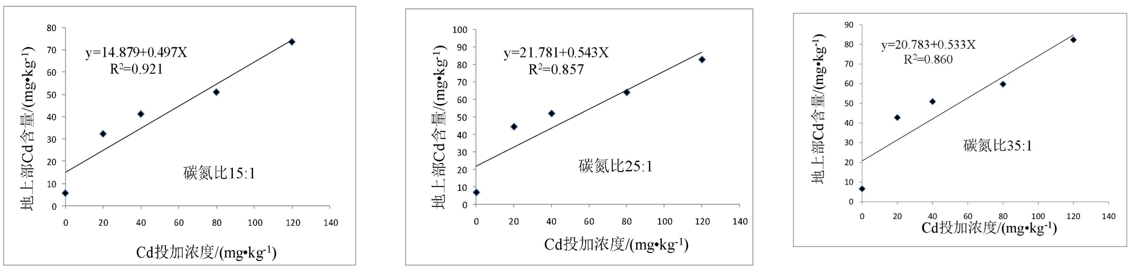


图 6-11 不同土壤碳氮比下龙葵地上部 Cd 含量与 Cd 投加浓度的关系

Fig.6-11 The relationship between Cd content of overgound part in *Solanum nigrum* L. and Cd concentrations on different soil C/N

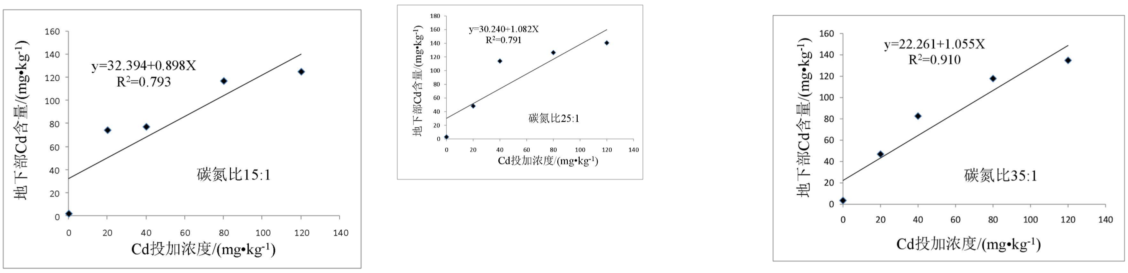


图 6-12 不同土壤碳氮比下龙葵地下部 Cd 含量与 Cd 投加浓度的关系
Fig.6-14 The relationship between Cd content of underound part in *Solanum nigrum* L. and Cd concentrations on different soil C/N

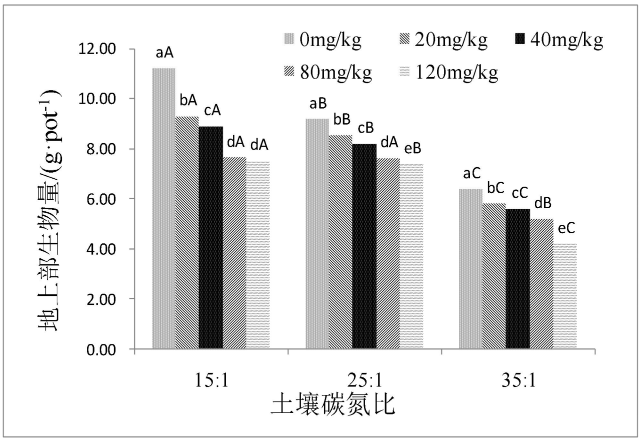


图 6-15 不同土壤碳氮比下龙葵地上部生物量随 Cd 投加浓度的变化
Fig.6-15 The overground biomass of *Solanum nigrum* L. with the increase of Cd concentrations on different C/N

6.3.3 土壤有机质对龙葵富集重金属 Cd 的影响

不同土壤有机质下，相同 Cd 投加浓度时，龙葵地上、下部 Cd 含量、富集系数表现为 2%>4%>6%，地上部带走 Cd 量以有机质 6%最高；相同有机质下，随着外源投加 Cd 浓度增加，三种有机质处理的植株地上、下部 Cd 含量及地上部带走 Cd 量均呈增加趋势，但富集系数呈下降趋势（表 6-26）。土壤有机质不同而外源投加 Cd 浓度相同时，土壤有效态 Cd 含量分别表现为 2%>4%>6%（表 6-27）；在相同有机质处理下，土壤有效态 Cd 含量随着 Cd 浓度的增加而增加，且与地上部 Cd 含量呈显著和极显著正相关（图 6-14，图 6-15）。

相同 Cd 投加浓度下，三种土壤有机质处理的地上部生物量为 6%>4%>2%；不同 Cd 投加浓度下，随着 Cd 浓度的增大，龙葵地上部生物量均呈先增大后减小趋势，当投加 Cd 浓度大于 40 mg•kg-1 时，龙葵的生物量开始受到抑制（图 6-16）。

表 6-26 土壤有机质对龙葵富集重金属 Cd 的影响

Tab.6-26 Effects of *Solanum nigrum* L. enrichment Cd in soil organic matters

代号	有机质	Cd 投加浓度/($mg\cdot kg^{-1}$)	地上部含量/($mg\cdot kg^{-1}$)	地下部含量/($mg\cdot kg^{-1}$)	地上部富集系数	地下部富集系数	地上部带走 Cd 量/($g\cdot hm^{-2}$)
1		0	5.07±0.16eA	3.27±0.05eA	84.44	54.51	22.35
2		20	29.69±0.30dA	59.44±0.43dA	1.48	2.96	144.78
3	2%	40	36.02±0.41cA	70.18±0.33cA	0.90	1.75	147.68
4		80	41.15±0.25bA	106.63±0.72bA	0.51	1.33	150.27
5		120	51.25±0.19aA	120.29±0.50aA	0.43	1.00	169.75
6		0	4.72±0.26eA	3.06±0.04eA	78.74	51.07	22.71
7		20	29.07±0.16dB	57.90±0.41dB	1.45	2.89	156.20
8	4%	40	35.47±0.03cB	69.08±0.27cB	0.89	1.72	160.97
9		80	40.28±0.48bB	104.94±0.28bB	0.50	1.31	165.61
10		120	49.97±0.23aB	116.83±0.21aB	0.42	0.97	190.11
11		0	4.56±0.31eA	2.99±0.23eA	76.06	49.79	27.30
12		20	28.59±0.06dC	56.18±0.27dC	1.43	2.80	179.89
13	6%	40	35.29±0.02cB	68.72±0.61cB	0.88	1.72	191.87
14		80	39.22±0.27bC	103.68±0.11bC	0.49	1.30	198.60
15		120	48.72±0.34aC	113.71±0.26aC	0.41	0.95	232.27

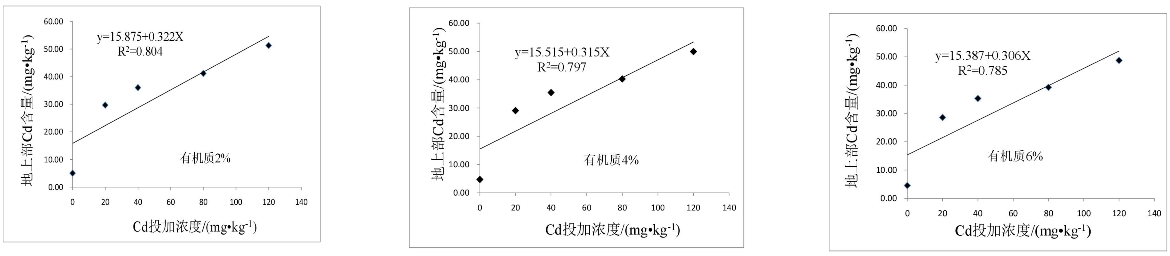


图 6-14 不同土壤有机质下龙葵地上部 Cd 含量与 Cd 投加浓度的关系

Fig.6-14 The relationship between Cd content of overgound part in *Solanum nigrum* L. and Cd concentrations on different soil organic matters

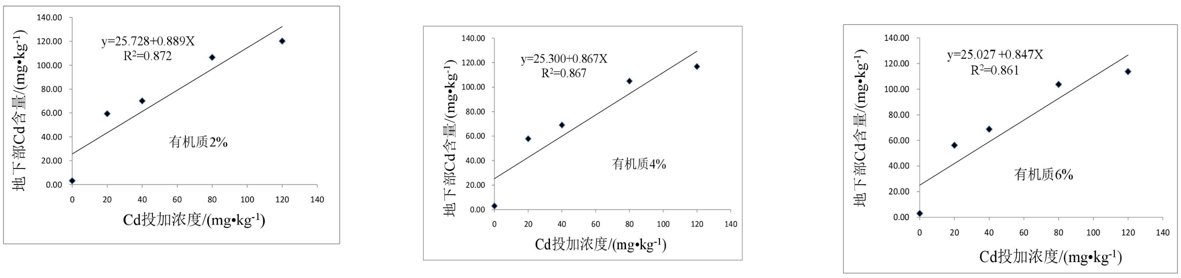


图 6-15 不同土壤有机质下龙葵地下部 Cd 含量与 Cd 投加浓度的关系

Fig.6-15 The relationship between Cd content of undergound part in *Solanum nigrum* L. and Cd concentration on different soil organic matters

表 6-27 土壤有机质对土壤有效态 Cd 含量的影响 $mg \cdot kg^{-1}$
Tab.6-27 Effects of soil available Cd on soil organic matters $mg \cdot kg^{-1}$

Cd 处理		有机质		
代号	投加浓度	2%	4%	6%
1	0	0.01±0.01eA	0.009±0.01eA	0.005eA
2	20	8.05±0.05dA	7.37±0.07dB	7.31±0.21dB
3	40	11.72±0.33cA	11.27±0.05cA	10.46±0.37cB
4	80	19.67±0.66bA	19.51±0.08bA	18.05±0.89bB
5	120	23.22±0.13aA	23.11±0.62aA	21.15±0.84aB

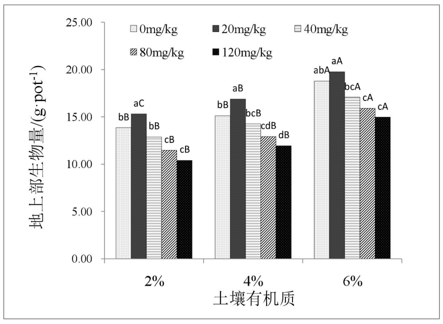


图 6-16 不同土壤有机质下龙葵地上部生物量随 Cd 投加浓度的变化
Fig. 6-16 The overground biomass of *Solanum nigrum* L. with the increase of Cd concentration on different soil organic matters

7 国内外相关标准研究

7.1 国外标准

美国政府于 1976 年颁布《资源保护与回收法》，其中对场地污染预防作了法律规定。1980 年又发布了《综合环境响应、补偿和义务法》，并批准设立污染场地管理与修复基金(超级基金)，因此被称为超级基金制度。超级基金制度授权美国环境保护局(USEPA) 对全国污染场地进行管理，并责令责任者对污染特别严重的场地进行修复；对找不到责任者或责任者没有修复能力的，由超级基金来支付污染场地修复费用；对不愿支付修复费用或当时尚未找到责任者的场地，可由超级基金先支付污染场地修复费用，再由 USEPA 向责任者追讨。在上述法律框架下，美国已制定了系列的场地修复技术标准和污染场“国家优先名录”，启动了大量场地的调查和修复工作， 1982 年~2002 年间，美国超级基金共对 764

个场地进行修复或拟修复，其中，已实施或计划实施的修复技术中三分之二是被用于对污染源的控制或处理。原位土壤汽提技术(SVE)是最常用的污染源处理技术(用于 25%的污染源控制项目)，其次是异位固化/稳定化技术(18%)和集中焚烧技术(12%)。常用的原位修复技术包括 SVE、生物修复、稳定化/固定化，常用的异位修复技术是固定化/稳定化、焚烧、热解吸和生物修复。创新技术的应用在所有污染源控制处理技术中占 21%，其中生物修复技术是目前最常用的创新技术。1982 年~2002 年间，美国超级基金已经修复的场地土壤体积达到约 1835 万立方米，其中接受原位修复的污染土壤达到 3058 万立方米，接受异位修复污染土壤达到 993 万立方米。

英国在《环境保护法 1990：污染土地 II A 部分》明确规定应遵循污染者责任原则，即任何把污染物排放到土壤表面和地下的个人和单位，都有修复土地并支付费用的责任和义务。如果没明确的污染者，该责任将转移给土地当前的所有者和使用者；还规定了场地调查是由地方政府负责，环保局给地方政府提供技术支持。法律允许当事人提供关于排除和污染有关责任的证据。此外，英国政府还发布了《英国指导潜在污染土地恢复手册》，将化工、煤焦化、木材加工等企业和机构的所在地列为潜在污染场地。

7.2 国内标准

目前，我国已颁布实施的土壤环境保护相关标准已有数十项，包括《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》(HJ350-2007)、《工业企业土壤环境质量风险评价基准》(HJ/T26-1999)、《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ/T332-2006)，以及包括《农用污泥中污染物控制标准》等土壤污染控制相关标准，这些标准中虽然涉及了重金属的土壤基准值或阈值，但是均未涉及农田土壤重金属污染修复方面的标准。由国家环境保护部于 2019 年发布实施的系列环境标准《建设用地土壤污染状况调查技术导则》（HJ 25.1 -2019）、《建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》（HJ 25.2 -2019）、《建设用地土壤污染风险评估技术导则》（HJ 25.3 -2019）、《建设用地土壤修复技术导则》（HJ 25.4 -2019）中虽然规定了污染土壤修复的相关内容，但主要应用于建造建筑物、构筑物土地的污染土壤，且针对的主要污染物为有机污染物，也包括重金属和电

子废弃物等。近年来发布的一些相关法规和标准，如2019年8月31日发布的《中华人民共和国土壤污染防治法》、2019年11月1号农业农村部发布的《受污染耕地治理与修复导则》（NY/T 3499）、2018年发布了和《污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则》（HJ25.5）和《耕地污染治理效果评价准则》（NY/T 3343）、2016年由中华人民共和国国务院印发的《土壤污染防治行动计划》、《国家环保标准制修订工作管理办法》（国环规科技[2017]1号）等，虽均未具体到农田土壤重金属污染修复技术的标准，但可作为本标准制定或修订的基础或参考。

利用国家知识产权局专利检索系统((http://www.sipo. gov. cn/zlj sn，采用主题词检索，从重金属污染物种类、技术类型两个方面分析，中国土壤重金属污染修复技术的专利申请与授权状态。按照重金属污染物检索结果见表7-1。

表7-1 土壤重金属污染修复中国发明专利申请量检索分析（件）

重金属	申请量	植物修复	微生物修复	化学淋洗	电动修复	固定修复
镉	126	61	11	5	0	8
砷	31	14	5	2	0	7
汞	13	5	1	1	1	1
铅	63	16	2	3	0	12
铬	32	3	4	0	2	6
铜	55	12	9	2	1	6
锌	33	4	2	3	0	7
镍	4	1	0	0	0	3

8标准主要技术内容

8.1 法律地位及适用范围

8.1.1 法律地位

在本标准发布实施后，河北省农田土壤重金属污染修复执行地方标准。本标准发布后具有推荐性，要求农田土壤重金属污染地区采取必要的治理技术和设施，使农田土壤重金属含量必须达到规定的要求。

8.1.2 适用范围

本标准适用于河北省农田土壤重金属污染的修复技术管理。

本标准中农田土壤，包括种植各种粮食作物、蔬菜、水果、纤维和糖料作物、油料作物及农区森林、花卉、药材、草料等作物的农业用地土壤。

8.2 术语和定义

本标准对1、农田土壤，2、土壤重金属污染，3、污染场地，4、土壤修复，5、土壤修复技术 6、修复模式 7、修复效果评估，等7个术语作了定义。由编制组参考国内相关标准及相关文献等提出。

农田土壤：是在土壤的基本概念上发展起来的，定义为用于种植各种粮食作物、蔬菜、水果、纤维和糖料作物、油料作物及农区林木、花卉、药材、草料等作物的农业用地土壤。

土壤重金属污染：由于人类活动产生的重金属进入土壤，积累到一定程度，超过土壤本身的自净能力，导致土壤性状和质量变化，构成对人体和生态环境的负面影响和危害。

重金属污染区域：已被重金属污染的特定区域的农田。

土壤修复：本标准定义为利用物理、化学和生物的方法固定、转移、吸收和转化土壤中的污染物，使其危害降低到可接受水平。实际上重金属污染土壤的修复技术还包括了一些农艺措施为主的生态修复方法，但其技术不够成熟，修复效果还不确定。危害降低到可接受水平主要是要符合相关标准的要求，如土壤环境质量标准GB15618。

土壤修复技术：使遭受污染的土壤恢复正常功能的技术措施。

修复模式：对重金属污染区域进行修复的工艺路线与管控制度，又称修复策略。

修复效果评估：通过资料分析与现场勘踏、布点采样与实验室检测，综合评估土壤修复是否达到规定要求。

8.3 工作程序

8.3.1确认重金属污染场地条件和污染程度

主要目的是通过资料收集、现场踏勘、环境监测，结合农业和国土部门的相关调查结果，确定污染物种类、程度、范围和空间分布特征，探明污染源分布及其对土壤环境质量的影响，明确被污染土壤的范围和面积。初步判断土壤重金属污染情况及其管理制度、监测能力等情况，可参照HJ/T 166和 NY/T 3499。

在环境现状调查与分析结果的基础上，通过污染程度评价确定其污染等级，以及是否存在潜在健康风险及健康风险的大小和分布。土壤污染程度可根据单因子污染指数（Pi）和多因子综合指数（P），按照土壤环境质量标准(GB15618-1995)进行分级，可分为尚清洁、轻度污染、中度污染、重度污染四个等级。环境风险评估通过筛选环境风险评价因子，以河北省土壤重金属背景值为评价标准，以国内外土壤（沉积物）重金属污染研究常用的 Hakanson潜在生态危害指数（RI）法为评价方法，将河北省土壤重金属污染场地的潜在生态危害划分为低度、中度、重度、严重四个等级。综合土壤重金属污染程度等级和潜在生态危害等级，将河北省土壤环境质量划分为五个等级，一级（优先保护区域）、二级（保护区域）、三级（治理区域）、四级（重点治理区域）、五级（极重点治理区域）。

表8-1土壤重金属污染评价分级标准

多因子综合污染指数	潜在生态危害指数	土壤质量	
		等级	区域划分
P综≤0.7	RI≤100	1级	优先保护区域
0.7＜P综≤1	100＜RI≤150	2级	保护区域
1＜P综≤2	150＜RI≤300	3级	治理区域
2＜P综≤3	300＜RI≤600	4级	重点治理区域
P综＞3	RI＞600	5级	极重点治理区域

8.3.2确定修复目标和修复模式

修复目标由规划的土地使用类型、健康风险可接受水平决定。在修复前，通过重金属监测值，可知污染场地的主要重金属种类、污染程度、污染范围及建议修复目标值。从风险管理的角度，修复技术可以处理和控制污染源，但不仅仅限于这些技术，还可以有一些制度控制措施，虽然没有直接降低污染源的浓度，但是通过切断暴露途径，可以降低污染物对受体的风险。因此，在确定预修复目标时，需要对农田进行暴露情景描述，在此基础上确定预修复目标，预修复目标可以是污染场地中污染源的控制浓度、也可以是风险可接受水平。可参照 HJ/T 332 和 NY/T 3499相关内容。

8.3.3筛选修复技术

根据重金属污染农田特征条件、修复要求等，初步定性筛选修复技术。由于土壤环境介质的复杂性，重金属种类的多样性，造成了农田土壤重金属修复工作比较复杂。此外，污染场地所在地的区域环境特征会影响某些修复技术的选择，

如冬天北方不能选择生物修复技术。基于以上原因，对修复技术的比选和详细分析显得非常重要，必须结合污染场地的特征条件，从成本、资源需求、安全健康环境、时间等方面，筛选和评价修复技术，找出最佳修复技术。在筛选和评价方法中，由污染场地修复的专业人员对污染场地进行评分。筛选的指标必须是根据污染物的毒性和迁移性、修复技术的可实施性、修复的短期和长期效果、修复成本、健康与环境安全、政府和公众接受程度等方面筛选的可以量化的指标。

通过污染等级及风险评估，确定土壤重金属污染治理方法与修复的可行性，从而决定土壤重金属污染治理方案及修复技术。

1）一级（优先保护区域）等同于未污染区域，主要包括耕地和集中式饮用水水源地，实施优先保护。

2）二级（保护区域）工程修复技术采用深耕翻土；生物修复技术主要是微生物修复、植物修复、微生物-植物联合修复；农业生态修复技术中的农艺措施如改变耕作制度，调整作物品种，种植不进入食物链的植物，选择能降低土壤重金属污染的化肥，或增施能够固定重金属的有机肥等措施。

3）三级（治理区域）工程修复技术采用深耕翻土；物理化学修复技术（包括土壤淋洗、固化技术、电修复技术、化学提取修复技术等）；生物修复技术；农业生态修复技术的各种农艺措施和生态修复技术（通过调节诸如土壤水分、土壤养分、土壤pH值和土壤氧化还原状况及气温、湿度等生态因子，实现对污染物所处环境介质的调控）。

4）四级（重点治理区域）工程修复技术采用客土或换土；物理化学修复技术；生物修复技术；农业生态修复技术。

5）五级（极重点治理区域）程修复技术采用客土或换土；物理化学修复技术；生物修复技术。

编制污染场地修复工程可行性研究报告的目的是规范可行性研究报告编写过程，使得出的可行性研究内容全面、结论科学客观，便于污染场地所在地环境保护行政主管部分及其相关部分对可行性研究报告审查和备案，也便于施工方据此编写工程施工方案和进行工程实施，也便于第三方参考可行性研究报告进行更加详细的工程分析、监测等相关工作。

8.3.4 制定修复方案

8.3.4.1 制定技术路线

根据前期工作，制定修复技术路线，能够反映出重金属污染区域的修复方法、修复工艺流程和具体步骤。

8.3.4.2 确定修复技术的工艺参数

通过可行性试验确定工艺参数。一般根据技术在本地区应用情况、污染场地复杂性和修复技术本身，决定可行性试验的次数、层次等。如热处理技术，可进行三个层次的可行性试验。在国内，由于重金属污染土壤修复技术研究与应用起步晚，很多都在实验室研究阶段。尤其是从国外引进的新的技术和设备，在工程应用前，应该进行可行性试验，确定工艺运行参数，以节约时间和成本。在可行性研究报告中，要给出可行性试验方案和结果。

8.3.4.3 估算工程量

本标准中的污染土壤的体积是指理论土方量，不能等同于工程土方量。工程土方量一般由施工单位，依据理论土方量，根据污染场地特征条件、修复技术本身和施工机械等决定。

8.3.4.4 修复方案的比较与确定

对单一修复技术及多种修复技术组合方案从主要技术指标、工程费用估算和二次污染防治措施等方面进行比较，最后确定最佳修复方案。

8.3.4.5 制定环境监理计划

土壤环境监测工作作为确定土壤污染状况的有力手段，贯穿土壤污染场地修复的全过程。通过土壤环境监测建立土壤环境监测数据库，并根据政府制定的工作目标，结合当地土壤环境监测能力现状，从机构设置、人员配置及培训、设备购置等方面对土壤环境监测能力进行改善和提升。一般包括修复前、修复过程中和修复工程验收中的环境监测，二次污染监控，以及环保措施实行情况和修复目标完成情况。在土地环境调查报告信息不够或者一些特殊的修复技术需要时，制定修复前的补充监测计划和修复过程监测计划。制定包含以下内容的工作计划：布点原则、点位分布、检测项目、监测进度安排、监测的可行性分析、监测的工作步骤。

8.3.5修复工程的环境影响分析及应急安全计划

污染场地修复的目的是保护污染场地和周边人体健康、二次开发利用土地。

因此，污染土壤修复必须全程进行监测、分析修复工程中的环境影响，并对应急安全状况进行分析。为保护重金属污染区域修复工程正常运行、周边居民的健康以及二次开发利用土地，必须分析污水灌溉情况、周边工厂和汽车尾气的排放特征等，提出相应的控制措施。对于采取特殊技术的污染区域， 如化学淋洗，必须分析修复活动结束后，污染区域土壤的维护及其对周边环境的影响。对于环境影响可能较大的修复工程项目，应进行环境影响评价。同时，应制定周密的修复工程应急安全计划，包括安全问题识别及相应的预防措施、突发事故的应急措施、配备安全防护设备和安全防护培训等。

8.3.6 修复效果评估

修复效果评估是土壤重金属污染修复过程中最后一个环节，也是对修复技术实施结果的最终检验。重金属污染土壤经修复后能否达到我们对于修复效果的预期目标，土壤的生态功能是否达到了最大限度的恢复，就需要通过科学的方法进行综合评价，从而确定修复后的土壤能否达标，能否从根源上消除土壤重金属污染对人类健康和生态系统产生的威胁。

当前，虽然各种污染修复技术已经被广泛的应用到了土壤重金属污染修复当中，但是如何确认修复效果以及其适应性并在区域推广，却成为专家和学者需要解决的关键问题。我国常用的土壤重金属污染修复效果评价方法主要有形态分析评价、植物毒性评价、陆生无脊椎动物评价以及土壤微生物评价等几种。具体采用方法可根据当地实际情况进行选择。修复完成后，由第三方机构对修复措施的完成情况及效果开展评估。修复效果评估方法、评估标准和评估程序可参照NY/T 3343 与 HJ 25.5。

8.4 本标准与国内相关标准对比情况

我国尚未制订专门针对农田土壤重金属污染修复的技术标准。现将本标准与《重金属污染土壤填埋场技术规范》、《受污染耕地治理与修复导则》、《食用农产品产地环境质量评价标准》进行对比。

北京市 2011 年编制发布的关于重金属污染土壤修复的地方标准《重金属污染土壤填埋场技术规范》，在这项标准中规定了重金属污染土壤填埋场的选址、设计、施工、运行和管理等技术要求，主要适用于污染场地清挖过程中产生的重

金属污染土壤，不适用于有机物污染土壤。土壤填埋场技术一般只适用于重度重金属污染且污染物的浓度超过场地修复目标的土壤。本标准所涉及的土壤重金属污染修复技术较为全面，且对各种重金属污染程度的土壤适用范围较广。

2006 年发布的《食用农产品产地环境质量评价标准》（HJ/T332-2006）规定了食用农产品产地土壤环境质量、灌溉水质量和环境空气质量的各个项目及其浓度（含量）限值和监测、评价方法。此标准适用于食用农产品产地，不适用于温室蔬菜生产用地。标准内容只涉及了部分重金属的环境质量评价标准，而没有涉及修复技术标准的内容。2019 年 11 月 1 日由农业农村部正式颁布实施的《受污染耕地治理与修复导则》（NY/T 3499-2019）规定了受污染耕地治理与修复的基本原则、目标、范围、流程、总体技术性要求及受污染耕地治理与修复实施方案的编制提纲与要点。此导则虽然是应用于种植农作物的土地，但目标污染物并不是专门针对重金属的，还包括亚硝酸盐、硝酸盐等无极污染物和部分有机污染物。本标准的农田土壤范围更广一些，涉及的重金属种类更多，不仅包括了重金属污染程度等级划分，更具针对性地规范了重金属污染的修复技术。

表 8-2 国内相关标准大纲比较

《重金属污染土壤填埋场技术规范》大纲	《受污染耕地治理与修复导则》大纲	《食用农产品产地环境质量评价标准》大纲
1 范围 1 2 规范性引用文件 1 3 术语和定义 2 4 污染土壤入场条件 3 5 填埋场选址 4 6 填埋区 4 7 填埋场施工 6 8 填埋场运行管理 7 9 填埋场封场 7 10 记录与报告 8 11 环境监测 9	前言 1 适用范围 3 2 规范性引用文件 3 3 术语和定义 3 4 基本原则 4 5 治理修复目标 5 6 治理修复范围 5 7 治理修复流程 5 8 总体技术要求 8 附录 A 受污染耕地治理与修复实施方案编制提纲与要点	前言 1 适用范围 1 2 规范性引用文件 1 3 术语和定义 1 4 评价指标限值 1 5 监测 4 6 评价 6 7 标准的实施与监督 7

9 主要修订内容说明

（1）针对 DB 13/T 2206-2015 中缺少最新发布的相关标准或规范，在规范性引用文件中拟增加《污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则》（HJ 25.5）和 《食用农产品产地环境质量评价标准》（HJ/T332）、《耕地污染治理效果评

价准则》（NY/T 3343）、《受污染耕地治理与修复导则》（NY/T 3499）四个文件。由于本标准中有些已有的规范性引用文件的更新，已经不适用于本标准，因此需删除《场地环境调查技术导则》（HJ 25.1）、《场地环境监测技术导则》（HJ 25.2）、《污染场地风险评估技术导则》（HJ 25.3）、《污染场地土壤修复技术导则》（HJ 25.4）。

（2）工作程序中在明确了重金属污染区域的条件和污染程度、确定修复目标和修复模式、筛选修复技术、制定修复方案后，应该还要有验收阶段，缺乏修复效果评估部分的内容。因此在工作程序中需要增加农田土壤重金属污染修复效果评估的相关内容。同时在术语和定义中需增加“修复效果评估”这一术语。

（3）农艺修复是以生物修复技术中的植物修复技术为基础的，是通过采取农艺措施增加土壤重金属有效性和提高现有栽培品种对重金属的吸收，或是选育低重金属积累品种来降低作物对重金属的吸收、传输、积累，从而减少重金属进入食物链引起对人体的危害，对于轻度重金属污染土壤是一种有效的修复措施。因此，在生物修复技术要点中需增加农艺修复措施进行完善。

（4）本标准的发布为推荐使用，非强制执行，因此应去掉标准实施与监督。

10 需要废止其他标准的建议及说明

本标准是在原 DB13/2206-2015 标准基础上进行的修订及进一步完善，请各有关单位对《征求意见稿》提出宝贵意见，促进新标准的完善和改进。

建议在本标准发布的同时废止 DB13/2206-2015 标准。

11 主要参考文献

[1] 茹淑华，张国印，孙世友，等. 河北省土壤重金属污染来源及研究现状. 安徽农业科学, 2009,37 (28) ;13763-13764,13784

[2] 茹淑华，张国印，王凌，等.河北省典型污灌区土壤和植物重金属累积特征研究. 河北农业科学, 2008, 12(10):78-81

[3] 张丽红，徐慧珍，于青春，等. 河北清苑县及周边农田土壤及农作物中重金属污染状况与分析评价. 农业环境科学学, 2010,29(11):2139-2146.

[4] 王丽英，陈丽莉，张彦才，等. 河北省设施蔬菜土壤微量金属元素状况评价及来源分析. 华北农学报, 2009, 24 增刊:268-272

[5] 王元仲，李冬梅，高云凤. 河北省优势小麦产区土壤重金属污染水平调查研究. 农业环

境科学学报 2005, 24(增刊):192-195

[6] 李顺，史忠诚、赵玉龙. 场地土壤重金属污染及其修复技术研究现状. 环境研究与监测，2009，（1）：43-47.

[7] 周振民，朱彦云.土壤重金属污染大生物量植物修复技术研究进展.灌溉排水学报，2009，28(6):26-29.

[8] 杨海琳. 土壤重金属污染修复的研究. 环境科学与管理，2009,34(6):130-135

[9] 崔德杰，张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展. 土壤通报，2004,35(3):366-370

[10] 凌辉，谢水波，唐振平，等. 重金属污染土壤的修复方法及其在几类典型土壤修复中的应用.四川环境，2012，31(1):118-122.

[11]《污染场地土壤修复技术导则》编制组.《污染场地土壤修复技术导则》(征求意见稿),2009.

[12] 吴耀楣.中国土壤重金属污染修复技术的专利文献计量分析. 生态环境学，2013,22(5):901-904

[13] 徐争启,倪师军, 庹先国,等. 潜在生态危害指数评价中重金属毒性系数计算. 环境科学与技术，2008,31(2):112-115

[14] Ana P. G. C. Marques, António O. S. S. Rangel， Paula M. L. Castro. Remediation of heavy metal contaminated soils: Phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009, 39(8):622-654.

[15] Arao T，Ishikawa S，Murakami M，et al. Heavy metal contamination of agricultural soil and countermeasures in Japan. Paddy Water Environ，2010，8(3):247-257.

[16] Dilna D, Gummadi S, Raj M B. Bioremediation of soil by removing heavy metals using Saccharomyces cerevisiae. 2011 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, 2011, 6:22-27.

[17] Garcia J C, Plaza C, Soler- Rovira P, et a1. Longterm effects of municipal solid waste compost application on soil enzyme activities and microbial biomass. Soil Biology & Biochemistry, 2000, 32(13) : 1907~ 1913.

[18] Muller K, Rasmussen L D, Sorensen S J. Adaptation of the bacterial community tomercury contamination. FEMS Microbiology Letter, 2001, 204(1) : 49~53.

[19] Liu Dan, Islam Ejazu 1. Comparison of synthetic chelators and low molecular weight organic acids in enhancing phytoexaction of heavy metals by two ecotypes of Sedum al fredii Hance.

Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(2) : 114~ 122.